

Untersuchungen
über Chloride
von Phosphorsäuren

Eberhard G. F. Rother

Untersuchungen über Chloride von Phosphorsäuren

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München



vorgelegt
von
Eberhard G. F. Rother
aus
Ingolstadt a.d. Donau

April 1959

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Klement
2. Prof. Dr. E. Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: **24. Juni 1959**

Meinen lieben Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Januar 1957 bis November 1958
im Institut für Anorganische Chemie
der Universität München
unter der Leitung von Herrn
Professor Dr. R. Klement
ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. R. Klement,
möchte ich für die Anregung zur vorliegenden
Arbeit sowie für seine mir jederzeit gewährte
Unterstützung herzlich danken.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einführung	1
B. Theoretischer Teil	5
I) Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd	5
1) Die Umsetzung im Temperaturbereich von -40 bis -20°C	6
2) Der Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Reaktion	8
3) Sind Phosphoroxychlorid und Pyrophosphorylchlorid Zwischenprodukte für höhermolekulare Substanzen der Umsetzung?	12
4) Die Reaktionsprodukte und ihre Eigenschaften	14
II) Substitutionen am $P_4O_4Cl_{10}$ -Molekül	27
1) Umsetzung mit Ammoniak	27
2) Veresterungen	28
III) Untersuchungen zur Konstitution des $P_4O_4Cl_{10}$ -Moleküls und seiner Ester	36
1) Versuche zum Nachweis der Oxydationsstufe 4 des Phosphors	36
2) Die Hydrolyse des $P_4O_4Cl_{10}$ in Wasser, Alkalilauge und Bicarbonatlösung	38
3) Die Alkoholyse des $P_4O_4Cl_{10}$ mit absolutem Äthanol	46
4) Die thermische Zersetzung von $P_4O_4Cl_{10}$ bei Normaldruck	46
5) Molekülspektroskopische Untersuchungen	47
IV) Kondensationsversuche mit Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid und Phosphorthiochlorid	66
1) Umsetzung der Oxy- und Thiochloride mit Wasser	66
2) Kondensationsversuche an Oxy- und Thiochloriden mittels Silberoxyds oder Natriumoxyds	67
3) Schlußbemerkungen zu den Kondensationsreaktionen	69
C. Experimenteller Teil	70
I) Die Ausführungen der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd	70
1) Zur Darstellung von Distickstofftetroxyd	70
2) Eine neue Vorschrift zur Darstellung von insbesondere Diphosphoryldiphosphordekachlorid	71

	Seite
3) Die Gewinnung von Pyrophosphorylchlorid aus Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung	73
4) Die Untersuchung der Reaktionsprodukte . . .	74
II) Synthese der stickstoffhaltigen Polyphosphorverbindungen mittels Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Distickstofftetroxyd	77
III) Die thermische Zersetzung der farblosen stickstoffhaltigen Polyphosphorverbindungen im Hochvakuum	78
IV) Die thermische Zersetzung von Diphosphoryldiphosphordekachlorid	79
V) Die Darstellung von Diphosphoryldiphosphordekamid	80
VI) Die Darstellung von Diphosphoryldiphosphordekathyolat	82
VII) Die Zersetzung des Diphosphoryldiphosphordekathyolats durch Hochvakuumdestillation	83
VIII) Die Darstellung des Esters $P_2O_2(OC_6H_5)_5$	86
IX) Die Durchführung der Hydrolyse von Diphosphoryldiphosphordekachlorid in Wasser, Alkalilauge und Bicarbonatlösung	87
X) Die Alkoholyse von Diphosphoryldiphosphordekachlorid mit absolutem Äthanol	88
XI) Die Darstellung des Pyrophosphorylchlorids durch Kondensation von Phosphoroxychlorid . . .	89
1) Die Kondensation von Phosphoroxychlorid mit Wasser	89
2) Die Kondensation von Phosphoroxychlorid mit Silberoxyd	90
XII) Bemerkungen zur Papierelektrophorese und Papierchromatographie	90
D. Zusammenfassung	93
E. Anmerkungen und Literaturangaben	96

A. Einführung

In einer Reihe von Untersuchungen fanden R. Klement und Mitarbeiter⁽¹⁾, daß bei der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd - zum ersten Male von A. Geuther und A. Michaelis⁽²⁾ beschrieben - neben Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und festen Anteilen noch ein unbekanntes, destillierbares Produkt zu erhalten ist, wenn im Hochvakuum fraktioniert wird. Diese neue Verbindung erkannte man nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung als ein Chlorid mit der Summenformel $P_4O_4Cl_{10}$ und gab ihr den vorläufigen Namen "Tetraphosphoryldekachlorid". Da die Chloride der Phosphorsäuren Ausgangsmaterial der verschiedensten Phosphorsäurederivate, wie Amide⁽³⁾, Hydrazide⁽⁴⁾ und Ester sind bzw. sein können, wurden in der vorangegangenen Diplomarbeit⁽⁵⁾ neue Experimente über die Geuther-Michaelis-Umsetzung und die Veresterung der Chloride mittels Natriumphenolats bzw. Natriumäthylats⁽⁶⁾ angestellt. Diese Arbeit brachte folgende Ergebnisse:

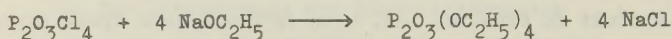
Nach der von R. Klement und K. H. Wolf^(1c, d) verbesserten Geuther-Michaelis-Methode konnte Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" dargestellt und die Brauchbarkeit des Verfahrens bestätigt werden. Bei dieser Umsetzung sind, außer den genannten destillierbaren Stoffen und dem Phosphoroxychlorid, noch feste Anteile, wie z.B. ein Gemisch von farblosen, stickstoffhaltigen Kristallen und dunklen, polymeren Destillationsrückständen entstanden.

Es wurde hier gezeigt, daß man, je nach den Reaktionsbedingungen, entweder die niedermolekularen Verbindungen Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" oder die höhermolekularen polymeren Anteile, bestehend aus den farblosen Kristallen und den dunklen Destillationsrückständen, bevorzugt erhält. Es wurde bewiesen, daß vor allem ein Überschuß an Distickstofftetroxyd für die Bildung der polymeren Substanzen verantwortlich ist und ebenso die Temperatur und die Dauer der Reaktion Einfluß auf die Richtung der Umsetzung hat. Gute Kühlung z. B. verringert das Auftreten größerer Mengen polymerer Stoffe. Außerdem

konnte festgestellt werden, daß die von Wolf^(1c, d) als einheitlich angenommene farblose Kristallmasse ein Gemisch aus Nitrosylverbindungen polymerer Phosphorylchloride ist.

Die dunklen Destillationsrückstände, welche nach der Fraktionierung der flüssigen Phase im Kolben zurückbleiben, erwiesen sich als Polyphosphorylchloride, die in Wasser unter Zersetzung vollkommen löslich sind.

Analog der Reaktion von Abbot⁽⁶⁾:



wurde mit wasser- und kristallphenolfreiem Natriumphenolat Diphosphorsäuretetraphenylester synthetisiert. Eine partielle Veresterung von zwei Chloratomen mit Phenolat gelang nicht. Versuchte man sie, so entstand Phenyl-dichlor-phosphat, Diphenyl-chlor-phosphat und Triphenylphosphat neben polymeren Anteilen.

Die letztgenannte partielle Umsetzung ließ zu dem Schluß kommen, daß das aggressive Pyrophosphorylchlorid in der Lage ist, wie Phosphorpentachlorid, P-O-P -Brücken aufzusprengen⁽⁷⁾. Ein Spaltungsmechanismus wurde diskutiert. Die P-O-P-Brücke erwies sich als instabiler und einem Angriff leichter zugänglich als die P-Cl-Bindung, wie inzwischen auch von anderer Seite bestätigt wurde⁽⁸⁾. Mit Natriumphenolat bzw. Natriumäthylat konnte man in ersten Versuchen alle Chloratome des "Tetraphosphoryldekachlorids" durch Phenolat- bzw. Äthylatreste ersetzen und somit neuartige Ester herstellen. Die durch Destillation oder Umkristallisieren gereinigten Produkte zeigten nach quantitativen Analysen die berechnete Zusammensetzung, doch ergaben kryoskopische Messungen die Hälfte des errechneten Molekulargewichtes. Das ursprünglich vier Phosphoratome enthaltende Molekül fällt scheinbar in der Mitte auseinander, ohne seine prozentuale Zusammensetzung bzw. sein Atomverhältnis zu ändern. Für das "Tetraphosphoryldekachlorid", $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$, kann deshalb symmetrischer Bau mit einer P-P-Bindung angenommen werden. Diese Verbindungen sind Derivate einer neuen Säure des Phosphors, der darin in den Oxydationsstufen 4 und 5 enthalten sein muß. Vorläufig sind nur deren Ester bekannt.

Die Erkenntnisse und Hinweise aus der Diplomarbeit führen zu nachstehender Aufgabenstellung für die vorliegende Arbeit:

1. Es soll versucht werden, Reaktionsbedingungen zu finden, die das Entstehen der festen Substanzen bei der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd weitgehend oder ganz ausschließen, da sich die Bildung größerer Mengen fester Produkte ungünstig auf die Ausbeute an Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" auswirkt und zudem noch zusätzliche komplizierte Arbeitsgänge - wie Filtrieren unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit - erforderlich macht.
2. Weil bei den tiefen Temperaturen, die während der Geuther-Michaelis-Umsetzung eingehalten werden, das Distickstofftetroxyd größtenteils undissoziiert vorliegt, UV-Bestrahlung die Dissoziation zu $\text{NO}_2^{\cdot}$ -Radikalen aber sicher fördert, außerdem auch angenommen wird, daß das $\text{NO}_2^{\cdot}$ -Radikal die Reaktion einleitet und zumindest einige Reaktionsstufen radikalischer Natur sind, ist hier die Wirkung dieser Strahlung zu prüfen.
3. Um festzustellen, ob die bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd entstehenden niedermolekularen Stoffe vielleicht Zwischenprodukte zur Bildung höhermolekularer sind, sollen auch die Reaktionen von Phosphoroxychlorid mit Distickstofftetraoxyd und von Pyrophosphorylchlorid mit Nitrosylchlorid durchgeführt werden.
4. Neue Untersuchungen, insbesondere über den Kondensationsgrad der festen Substanzen aus der Geuther-Michaelis-Reaktion, sind ebenfalls vorzunehmen.
5. Schließlich bietet sich die Substitution des Chlors im "Tetraphosphoryldekachlorid" durch Amido- und Ester-Gruppen an. Über letztere Substitution liegen bereits Vorversuche vor.
6. Vor allem aber gilt es, die Konstitution des sogenannten "Tetraphosphoryldekachlorids" aufzuklären und durch Beweise zu stützen. Dazu dienen umfangreiche Experimente chemischer und physikalischer Art, wie z. B. Hydrolyse in Wasser, Alkalilauge und Bicarbonatlösung, Alkoholyse, thermische Zersetzung usw., wie

auch der Vergleich und die Ausdeutung der Infrarot- und Raman-spektren von Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" nebst den Spektren ihrer Ester-derivate.

7. Darüber hinaus dürfte es interessant sein, weitere Methoden zur Darstellung von Pyrophosphorylchlorid zu erschließen. So werden Kondensationsversuche von Phosphoroxychlorid mit Wasser⁽⁹⁾, Silberoxyd und Natriumoxyd ausgeführt.

8. Endlich wird untersucht, ob Phosphoroxybromid und Phosphorthiochlorid kondensierbar sind.

Die Art und Weise, in der die vorstehend skizzierten Aufgaben gelöst, und die Ergebnisse, welche dabei erzielt werden, zeigen die nun folgenden Abschnitte.

B. Theoretischer Teil

I) Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd

Im Verlaufe der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd entstehen, wie aus vorangegangenen Untersuchungen⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁵⁾ bekannt geworden ist, mehrere Phosphoroxychloride, wie z. B. Phosphoroxychlorid POCl_3 , Pyrophosphorylchlorid $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und das sogenannte "Tetraphosphoryldekachlorid" $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$, die, im Gegensatz zum Phosphor der Oxydationsstufe 3 im Phosphortrichlorid, Phosphor in den Oxydationsstufen 4 bzw. 5 enthalten. Das Distickstofftetroxyd ist also als das Oxydationsmittel anzusehen. Für die Bildung der Chlorderivate höherer Phosphorsäuren werden Reaktionsschritte radikalischer Art^(1c, d), eingeleitet durch das NO_2 -Radikal, verantwortlich gemacht, denn trotz der tiefen Temperaturen, die hier immer eingehalten werden, ist schon eine geringfügige Dissoziation nach $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2 \text{NO}_2$ möglich.

Die Umsetzung^{(1c, d)(5)} wird in der Weise ausgeführt, daß das absolut trockene Distickstofftetroxyd langsam, zusammen mit trockenem Sauerstoff, über gekühltes Phosphortrichlorid geleitet wird. Bei dieser Methode bleibt kein unverbrauchtes Phosphortrichlorid zurück, wie dies nach den Angaben von Geuther und Michaelis⁽²⁾ immer der Fall ist, obwohl das angewendete Verhältnis Phosphortrichlorid zu Distickstofftetroxyd das gleiche ist. Da in unserem Falle immer zusätzlicher Sauerstoff vorhanden ist, werden die während der Reaktion auftretenden niederen Stickoxyde sofort zu Stickstoffdioxid bzw. Distickstofftetroxyd oxydiert, und es ist immer genügend Oxydationsmittel vorhanden, welches mit Phosphortrichlorid reagieren kann. Die starke Kühlung läßt ein Verflüchtigen des Distickstofftetroxydes kaum zu. Die Flüssigkeit im Reaktionskolben färbt sich im Verlauf der Umsetzung rot, was von dem sich bildenden Nitrosylchlorid herrührt.

Nach Beendigung der Reaktion werden zunächst Nitrosylchlorid und überschüssige Stickoxyde auf dem lauwarmen Wasserbad als Gase weitgehend abgetrieben. Dann wird, wenn nötig, von festen Anteilen

abfiltriert und schließlich die flüssige Phase fraktioniert, indem man Phosphoroxychlorid bei 10 bis 11 Torr abzieht und die höher siedenden Produkte im Hochvakuum fraktioniert und rektifiziert.

Während der Diplomarbeit⁽⁵⁾ ist die Reaktion im Temperaturbereich verschiedener Eis-Kochsalz-Mischungen (-8 bis -18°C) durchgeführt und die Stärke des Sauerstoffstromes, d. h. die Menge an Oxydationsmittel (N_2O_4), sowie die Zeitdauer der Umsetzung variiert worden. Wie man aus den Versuchsergebnissen sehen konnte, steigen die Ausbeuten an den gewünschten Produkten Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" mit zunehmender Länge der Versuchsdauer, intensiverer Kühlung und schwächer werdendem Sauerstoffstrom, während umgekehrt die Auswaagen an farblosen Kristallen bzw. an dunklen Polyphosphorylchloriden sinken, und die Menge an Phosphoroxychlorid schließlich konstant bleibt. So erhöht man die Ausbeute an Pyrophosphorylchlorid von etwa 4 % bei mäßiger Kühlung, stärkerem Sauerstoffstrom und achtstündiger Reaktionsdauer auf etwa 16 % bei sehr guter Kühlung, sehr schwachem Sauerstoffstrom und fünfzehnständiger Reaktionsdauer. Beim "Tetraphosphoryldekachlorid" ist eine Steigerung von 2 % auf 6 % zu erzielen, dagegen nehmen die Ausbeuten an farblosen Kristallen von etwa 50 % auf 15 % und der dunklen Destillationsrückstände von 4 % auf 1 % ab.

Da eine weitere Verminderung der Stärke des Sauerstoffstromes nicht mehr möglich und eine zusätzliche Verlängerung der Reaktionsdauer ohne Einfluß ist, soll in dieser Arbeit versucht werden, ob durch abermalige Herabsetzung der Umsetzungstemperatur Reaktionsbedingungen erreicht werden, die das Auftreten der festen Substanzen verhindern, aber die niedermolekularen destillierbaren Verbindungen noch entstehen lassen.

1) Die Umsetzung im Temperaturbereich von -40°C bis -20°C

Um im Temperaturbereich -40°C bis -20°C arbeiten zu können, wählt man als Kältemischung das System Trichloräthylen / festes Kohlendioxyd. Ein informierender Versuch bei -35°C zeigt bereits an, daß farblose Kristalle unter diesen Bedingungen nicht entstehen; Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" dagegen zu gewinnen sind. Bei systematischer Änderung

der Kühlbadtemperatur immer um etwa 5°C , findet man die in Tabelle 1 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 1

Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd, unter verschiedenen Bedingungen. [In jedem Versuch werden 1000 g PCl_3 (enthaltend 225,5 g P) mit 200 g N_2O_4 umgesetzt.]

Lfd. Nr.	Kühlbadtemp. in $^{\circ}\text{C}$	Reaktionsdauer in h	Stoff	Menge in g	Darin enth. g P	Ausbeute in %
1	-40 bis -35	12	POCl_3	950	192,0	85,4
2	-35 bis -30	12		900	181,7	80,5
3	-30 bis -25	8		895	180,6	80,2
4	-30 bis -25	11		885	178,8	79,3
5	-25 bis -20	12		893	180,4	80,0
6	-25 bis -20	10		775	156,5	69,4
1	-40 bis -35	12	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	31,6	7,76	3,5
2	-35 bis -30	12		47,3	11,64	5,2
3	-30 bis -25	8		22,3	5,49	2,4
4	-30 bis -25	11		51,5	12,67	5,6
5	-25 bis -20	12		82,6	20,33	9,0
6	-25 bis -20	10		99,4	29,46	10,9
1	-40 bis -35	12	$\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$	94,5	21,60	9,6
2	-35 bis -30	12		65,1	14,87	6,6
3	-30 bis -25	8		63,1	14,41	6,4
4	-30 bis -25	11		68,0	15,53	6,9
5	-25 bis -20	12		62,5	14,28	6,3
6	-25 bis -20	10		60,7	13,86	6,2
1	-40 bis -35	12	$[\text{OP}(\text{O})\text{Cl}]_x$	2,0	0,60	0,3
2	-35 bis -30	12		2,2	0,67	0,3
3	-30 bis -25	8		2,8	0,85	0,4
4	-30 bis -25	11		2,5	0,76	0,3
5	-25 bis -20	12		3,5	1,10	0,5
6	-25 bis -20	10		4,6	1,40	0,6
1	-40 bis -35	12	Gemisch farbloser Kristalle	-	-	-
2	-35 bis -30	12		-	-	-
3	-30 bis -25	8		-	-	-
4	-30 bis -25	11		-	-	-
5	-25 bis -20	12		-	-	-
6	-25 bis -20	10		73	23,9	10,6

Die Angabe " -40°C bis -35°C " bedeutet, daß man die Temperatur der Kältemischung nicht höher als -35°C steigen läßt. Gibt man frisches Trockeneis hinzu, so fällt die Temperatur des öfteren auch etwas unter -40°C , im großen und ganzen wird aber der angegebene Bereich strikt eingehalten.

Man kann nun feststellen, daß von -40°C bis -20°C günstigere Bedingungen für die Bildung von "Tetraphosphoryldekachlorid" als im Temperaturbereich der Eis-Kochsalz-Kältemischungen herrschen. Während die Ausbeuten an Pyrophosphorylchlorid schlecht sind und erst wieder um -25°C bis -20°C besser werden, bleibt die Menge des hauptsächlich sich bildenden Phosphoroxychlorids etwa konstant und wird erst merklich kleiner, wenn wieder das Gemisch farbloser Kristalle ausfällt. Offenbar muß Phosphoroxychlorid für ihr Entstehen - wie später bewiesen wird - verantwortlich sein. Die Anteile an dunklen Destillationsrückständen (Polyphosphorylchloriden) sind in jedem Falle gering und spielen in der Gesamtbilanz der Reaktion keine große Rolle mehr. Die farblosen Kristalle treten - wie schon oben erwähnt - im allgemeinen nicht mehr auf. Sie sind erst wieder ab -25°C zu finden, vor allem wenn man kürzere Reaktionszeiten wählt.

Daß sich bei den Umsetzungen unter den hier geschilderten Bedingungen wenig Pyrophosphorylchlorid finden läßt, hängt wahrscheinlich vom Fehlen größerer Mengen NO_2 -Radikale ab, die ohne Zweifel bei der Bildung kondensierter Moleküle beteiligt sein müssen. Abschließend kann gesagt werden, daß es sich lohnt, die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd im Temperaturbereich von -40°C bis -20°C auszuführen, wenn man Tetraphosphoryldekachlorid gewinnen will. Der komplizierte Arbeitsgang des luftfeuchtigkeitsfreien Filtrierens fällt außerdem fort, da keine störenden festen Produkte entstehen. Um mehr Pyrophosphorylchlorid zu gewinnen muß man eine Temperatur von -25 bis -20°C einhalten.

2) Der Einfluß von ultraviolettem Licht auf die Reaktion

Wie des öfteren schon erwähnt worden ist, wird angenommen, daß Reaktionsschritte radikalischer Art für die Bildung des Pyrophosphorylchlorids bzw. des "Tetraphosphoryldekachlorids" maßgebend

sind. Stickstoffdioxydradikale sollen den Reaktionsmechanismus einleiten. Da aber bei den tiefen Umsetzungstemperaturen der Zerfall $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2 \text{NO}_2^{\cdot}$ äußerst gering ist, müssen Methoden in Erwägung gezogen werden, die diese Dissoziation fördern könnten. Energiereiche Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht, kann dazu in der Lage sein und außerdem noch günstige Auswirkung auf die erwarteten weiteren radikalischen Reaktionsschritte haben. Als Lichtquelle dient die Labortauchlampe Q 81 von Heraeus, Hanau. Das Reaktionsgefäß ist ein speziell gefertigter Dreihalskolben, der es gestattet, die Lampe tief in die Flüssigkeit zu tauchen, ohne dem Rührwerk hinderlich zu sein.

Bekanntlich geben Hochdruckbrenner viel Wärme ab, so daß, um Polymerisationen zu vermeiden, zum Ausgleich dafür die Kältemischung aus Trichloräthylen und Trockeneis im Kühlbad während der Umsetzung auf -55°C bis -40°C gehalten wird. Ein informierender Versuch beweist, daß hier viel mehr Distickstofftetroxyd verbraucht wird als üblich, da reichlich Phosphortrichlorid übrig bleibt. Das Reaktionsgemisch enthält als Hauptprodukt wieder Phosphoroxychlorid, die Ausbeute an Pyrophosphorylchlorid steigt jedoch beträchtlich. "Tetraphosphoryldekachlorid" ist nur in geringer Menge zu isolieren.

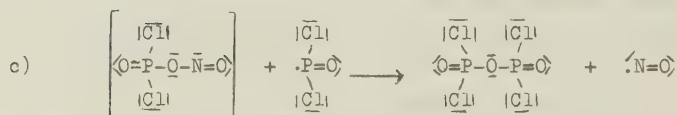
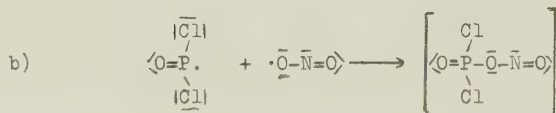
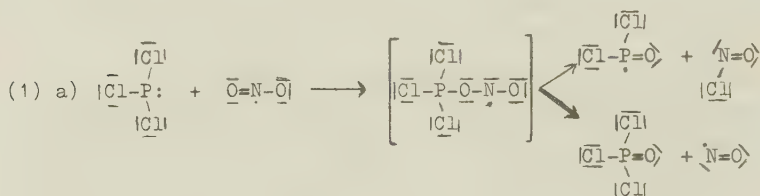
Nachstehende Tabelle 2 informiert über die Ergebnisse.

Tabelle 2

Die Umsetzung von PCl_3 mit N_2O_4 unter dem Einfluß von UV-Licht [Je Ansatz werden über 1600 g Phosphortrichlorid etwa 320 bis 360 g Distickstofftetroxyd geleitet. Bei beiden Versuchen setzen sich nur rund 900 g PCl_3 (enth. 181,5 g P) um.]

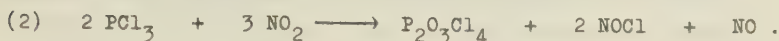
Nr.	Kühlbadtemp. in $^{\circ}\text{C}$	Reaktions- dauer in h	Stoff	Menge in g	Darin enth. g P	Ausbeute in %
1	-55 bis -45	10	POCl_3	755	152,5	75,1
2	-50 bis -40	12		704	142,2	70,1
1	-55 bis -45	10	$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$	156,5	38,3	18,9
2	-50 bis -40	12		204,0	50,2	24,7
1	-55 bis -45	10	$\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$	30,2	6,9	3,4
2	-50 bis -40	12		25,3	5,8	2,8

Es stellt sich also heraus, daß die UV-Bestrahlung günstigen Einfluß auf die Bildung von Pyrophosphorylchlorid hat. "Tetraphosphoryldekachlorid" entsteht hiernur sehr wenig. Es müssen also, wenn man vom Phosphoroxychlorid absieht, die Reaktionsstufen, die zum Pyrophosphorylchlorid führen, begünstigt sein. Außerdem dürfte aus den Experimenten klar hervorgehen, daß man zumindest teilweise radikalische Mechanismen annehmen kann. Die von Klement und Wolf^(1c, d) aufgestellten hypothetischen Reaktionsgleichungen:

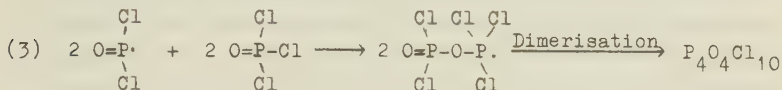


gewinnen somit bedeutend an Wahrscheinlichkeit. Genannte Autoren formulieren den Sauerstoff der Phosphorylgruppe ($\text{O}=\text{P}^<$) noch semipolar gebunden. Nach neueren molekülspektroskopischen Untersuchungen⁽¹⁰⁾ gilt es aber als bewiesen, daß beim Phosphoroxychlorid der Sauerstoff an den Phosphor mit Doppelbindung gebunden ist. Im Laufe dieser Arbeit werden auch beim Pyrophosphorylchlorid und beim "Tetraphosphoryldekachlorid" Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindungen nachgewiesen. Die Phosphorylgruppe ist demnach auch in den obigen Gleichungen immer mit Doppelbindung zu schreiben ($\text{O}=\text{P}^<$).

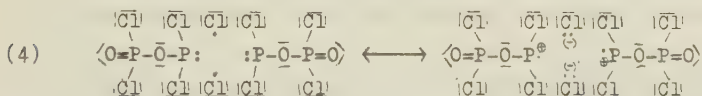
Als Gesamtgleichung der Pyrophosphorylchloridbildung ergibt sich:



Wie man sich den Mechanismus der "Tetraphosphoryldekachlorid"-Bildung vorzustellen hat, ist schwieriger zu sagen. Sicherlich spielt auch hier das Cl_2PO -Radikal eine Rolle. Klement und Wolf^(1c, d) glauben, daß sich das Cl_2PO -Radikal mit Phosphoroxychlorid nach Gleichung (3) umsetzt:



Sie nehmen für das "Tetraphosphoryldekachlorid" eine durch Resonanz stabilisierte Struktur an, deren mesomere Grenzzustände folgendermaßen geschrieben werden:



Welche Bindungsverhältnisse tatsächlich herrschen, wird auf Seite 36 ff beschrieben werden.

Für die Gültigkeit des Reaktionsmechanismus nach (3) spricht, daß man durch ihn die geringe Ausbeute an "Tetraphosphoryldekachlorid" bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetraoxyd unter UV-Licht erklären kann. Nimmt man die Anwesenheit von mehr aktiven NO_2 -Radikalen bei der Reaktion unter UV-Licht als sicher an, so werden diese mit den Cl_2PO -Radikalen im Sinne der Gleichung (1 b) eher zur nichtradikalischen hypothetischen Zwischenverbindung $[\text{O}=\text{PCl}_2-\text{O}-\text{N}=\text{O}]$ zusammentreten, als daß die Cl_2PO -Radikale mit nichtradikalischem Phosphoroxychlorid im Sinne der Gleichung (3) reagieren. Die Umsetzung wird daher in Richtung größerer Pyrophosphorylchlorid-Ausbeuten gedrängt.

In der Hauptsache aber entsteht auch bei der Reaktion mit UV-Licht Phosphoroxychlorid, weil die Zwischenverbindung

$[\text{Cl}_3\text{PONO}]$ (in 1a) sich wesentlich leichter in das stabile POCl_3 als in das instabile POCl_2 -Radikal verwandeln wird. Wie dem auch sei, experimentell bleibt die Tatsache, daß UV-Bestrahlung guten Einfluß auf die Pyrophosphorylchlorid-Ausbeute hat, und daß unter den hier angewendeten Bedingungen keine störenden festen Stoffe auftreten.

3) Sind Phosphoroxychlorid und Pyrophosphorylchlorid Zwischenprodukte für höhermolekulare Substanzen der Umsetzung?

Aus verschiedenen schon erwähnten Untersuchungen ist bekannt, daß unter gewissen Reaktionsbedingungen, wie z. B. Temperaturen oberhalb -20°C , große Mengen von festen Substanzen entstehen. Hauptsächlich handelt es sich hierbei um farblose Kristalle polymerer Natur, die während der Endphase der Umsetzung ausfallen. Da erst zuletzt das Auftreten der festen Produkte beobachtet wird, soll nun durch Experimente geklärt werden, ob die zunächst gebildeten niedermolekularen Stoffe unter dem Einfluß von überschüssigem Distickstofftetroxyd bzw. dem bei der Reaktion entstehenden Nitrosylchlorid zu den festen oder den höher molekularen destillierbaren Produkten weiterreagieren.

a) Die Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit Distickstofftetroxyd

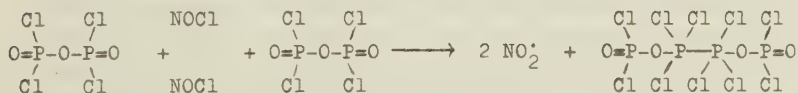
Analog der Methode von Klement und Wolf^(1c, d) leitet man über gekühltes Phosphoroxychlorid langsam ein Gemisch von Distickstofftetroxyd und wenig Sauerstoff. Es erweist sich als vorteilhaft, das zuerst auf ca. 0°C gehaltene Kältebad, in dem sich der Reaktionskolben befindet, nach einiger Zeit auf -5°C zu bringen. Tieferen Temperaturen als -10°C sind nicht möglich, da dann sehr schnell Phosphoroxychlorid (Fp. $1,3^\circ\text{C}$) auskristallisiert und schließlich alles erstarrt. Es werden etwa 1000 g POCl_3 mit 200 g N_2O_4 umgesetzt. Das Einleiten des Stickoxydes dauert ungefähr 9 Stunden. Bis zu diesem Zeitpunkt sind noch keine festen Produkte im Reaktionskolben zu beobachten. Nachdem die rote Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur gestanden hat, kann am nächsten Morgen die Anwesenheit einer großen Menge farbloser Kristalle festgestellt werden. Im Gegensatz hierzu sind bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid

mit Distickstofftetroxyd im Temperaturbereich um -10°C meist schon nach Beendigung des 12-stündigen Einleitens der Stickoxyde farblose Kristalle vorhanden. Diese stickstoffhaltigen Kristalle beider Reaktionen verhalten sich gleich, und es darf als sicher gelten, daß auch im Falle der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd das zuerst sich bildende Phosphoroxychlorid Ausgangsmaterial für die farblosen Kristalle ist. Die genauen Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung über die aus verschiedenen Ansätzen stammenden stickstoffhaltigen Substanzen werden in einem der nächsten Abschnitte mitgeteilt.

Pyrophosphorylchlorid und "Tetraphosphoryldekachlorid" kann man mittels der Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Distickstofftetroxyd nicht gewinnen.

b) Das Verhalten von Nitrosylchlorid gegenüber Pyrophosphorylchlorid

Da unter anderem die Vermutung auftauchte, Pyrophosphorylchlorid könne eventuell für die Bildung von Tetraphosphoryldekachlorid verantwortlich sein, indem es unter Reduktion mit dem während der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd ebenfalls auftretenden Nitrosylchlorid reagiert, wird diese Annahme überprüft. Als hypothetische Reaktionsgleichung sieht man die folgende an:



Läßt man jedoch einen kleinen Überschuß Nitrosylchlorid auf Pyrophosphorylchlorid bei -40 bis -30°C einwirken, so tritt keine Reaktion ein. Nach dem Abtreiben des Nitrosylchlorids als Gas kann man fast alles vorgelegte Pyrophosphorylchlorid wieder gewinnen. Zurück bleibt lediglich ein kleiner sirupöser Rückstand an Polyphosphorylchloriden.

Es kann somit als erwiesen angesehen werden, daß das Pyrophosphorylchlorid nicht für das Auftreten von Tetraphosphorylde-

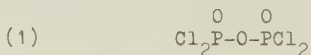
kachlorid verantwortlich ist. Wahrscheinlich sind doch Reaktionen ähnlicher Art, wie sie auf Seite 10 aufgezeigt werden, als richtig anzunehmen.

4) Die Reaktionsprodukte und ihre Eigenschaften

a) Pyrophosphorylchlorid

Vollkommen reines Pyrophosphorylchlorid, gewonnen aus dem durch Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd entstehenden Reaktionsgemisch mittels fraktionierter Destillation und sorgfältiger Rektifikation im Vakuum oder Hochvakuum, ist eine klare, wasserhelle Flüssigkeit von der Dichte $D_4^{15} = 1,820^{(1c, d)}$ bzw. $D_4^{25} = 1,821^{(11)}$, dem Schmelzpunkt $-16,5^\circ\text{C}^{(11)}$ und dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4763$. Der Siedepunkt beträgt bei 10^{-3} Torr 36 bis 38°C (Ölbadtemperatur: 60 bis 65°C). Die Siedetemperaturen sind jedoch bei derartigen Hochvakuumdestillationen stark von der verwendeten Apparatur und der Kondensationsgeschwindigkeit abhängig und stellen deshalb keine charakteristischen Stoffkonstanten dar. Es wird darum auch der Kochpunkt bei 11 Torr angegeben. Er liegt bei 91 bis 92°C . Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode in trockenem Benzol führen zu der Summenformel $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$.

Die Konstitution ist bereits von Geuther und Michaelis⁽²⁾ bewiesen worden. Aus ihren Untersuchungen ergibt sich, daß die zwei monovalenten Gruppen $-\text{POCl}_2$ durch ein divalentes $-\text{O}-$ zusammengehalten werden. Man schreibt deshalb:



Pyrophosphorylchlorid ist ein Nichtelektrolyt und löst sich in vielen anorganischen und organischen Lösungsmitteln, z. B. in Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Thionylchlorid, Benzol, Petroläther, Toluol, Xylol, Tetralin und anderen indifferenten Kohlenwasserstoffen, sowie in Äther, Nitrobenzol usw.

Es ist sehr feuchtigkeitsempfindlich. Mit Wasser, Alkoholen, Ammoniak⁽³⁾, primären und sekundären Aminen^(3d) sowie mit

Natriumphenolat⁽⁵⁾ und Natriumäthylat⁽⁵⁾⁽⁶⁾ reagiert es. Nach Untersuchungen von Simon und Stölzer^(8a), Grunze und Thilo^(8b) sowie nach Befunden der Diplomarbeit⁽⁵⁾ ist die P-O-P-Brückenbindung leichter angreifbar als die P-Cl-Bindungen. So kann mit zwei Mol Natriumphenolat ein Gemisch aus Dichlor-phenyl-phosphat, Chlor-diphenyl-phosphat und Triphenyl-phosphat⁽⁵⁾ erhalten werden, und bei tieferen Temperaturen ist mit Wasser^(8b) die Spaltung in 2 Mol Dichlorphosphorsäure ($\text{Cl}_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$) möglich. Bei Raumtemperatur erfolgt die Umsetzung mit Wasser sehr geräuschvoll. Die Verbindung zersetzt sich hierbei über Dichlorphosphorsäure schließlich in Chlorwasserstoff und Monophosphorsäure.

$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ müßte nach der modernen Nomenklatur "Diphosphorsäure-tetrachlorid" genannt werden. Da es aber nicht über die Diphosphorsäure, sondern über die Dichlormonophosphorsäure zur Monophosphorsäure hydrolysiert, macht H. Grunze⁽¹¹⁾ den Vorschlag, diesen Stoff Dichlorphosphorsäureanhydrid zu nennen. Am besten ist es wohl die alte Bezeichnungsweise "Pyrophosphorylchlorid" beizubehalten.

a) "Tetraphosphoryldekachlorid" bzw. Diphosphoryldiphosphordekachlorid

Eine höher siedende Fraktion aus dem zur Destillation gelangenden Substanzgemisch der Umsetzung des Phosphortrichlorids mit Distickstofftetroxyd, welche im Temperaturbereich 50 bis 80°C bei etwa 10^{-4} Torr aufgefangen wird, enthält die Hauptmenge eines Produktes, das man bisher als "Tetraphosphoryldekachlorid" bezeichnet hat. Weitere Fraktionierung und gewissenhafte Rektifikation führen zu einem sehr reinen, einheitlichen Stoff. Der Schmelzpunkt liegt bei 37 - 38°C. Im Hochvakuum findet man die Siedepunkte: 55 bis 58°C bei 10^{-4} Torr (Ölbadtemperatur ca. 95°C) und 70 bis 72°C bei 10^{-3} Torr (Ölbadtemperatur 115 bis 120°C). Im Vakuum von 11 Torr geht es bei einer Temperatur von 137°C über. Unter Normaldruck ist die Substanz nicht destillierbar, sondern sie zerfällt in Phosphoroxychlorid und einen dunklen gallertartigen Rückstand. Geuther und Michaelis⁽²⁾ fraktionierten unter Normaldruck und konnten deswegen das Dekachlorid nicht isolieren. Die Dichte ist $D_4^{40} = 2,017^{(1c, d)}$, und der Brechungsindex der geschmolzenen Substanz hat den Wert $n_D^{40} = 1,5230$.

Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen deuten auf die Summenformel $P_4O_4Cl_{10}$. Der Oxydationsgrad des Phosphors errechnet sich zu 4,5. Es wird angenommen, daß je zwei Phosphoratome den Oxydationsstufen 5 bzw. 4 angehören. Die Aufklärung der Konstitution wird auf Seite 36 ff gesondert behandelt. Sie ergibt u. a., wie auch bisher schon angenommen, daß nur zwei Phosphorylgruppen ($P=O$) neben zwei P-O-P-Brücken vorhanden sind. Man sollte daher den nicht ganz korrekten Namen "Tetraphosphoryldekachlorid" durch die Bezeichnung "Diphosphoryldiphosphordekachlorid" ersetzen.

Das Chlorid ist in vielen anorganischen und organischen Flüssigkeiten löslich, so in Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, allen Kohlenwasserstoffen wie Petroläther, Benzol, Toluol, Xylol sowie in Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw.

Es ist in hohem Maße feuchtigkeitsempfindlich und reagiert mit Wasser, Alkoholen, Säuren, Ammoniak⁽¹²⁾ sowie primären und sekundären Aminen. Ebenso läßt es sich mit Natriumphenolat und Natriumäthylat zu Estern umsetzen. Alle Reaktionen sind weit weniger heftig als beim Pyrophosphorylchlorid. So zersetzt es sich in reinem Wasser ruhig mit mäßiger Erwärmung ohne Aufschäumen und Sprudeln. In Natronlauge beobachtet man dagegen bei Raumtemperatur geräuschvollen Umsatz unter Schäumen und starker Erwärmung.

c) Die polymeren Phosphorylchloride

Beim Destillieren der flüssigen Anteile aus der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd hinterbleibt als Rückstand eine dunkle, spröde Masse, die, je nach den Reaktionsbedingungen, in verschiedenen großen Mengen anfällt. Sie enthält nach Analysen nur Phosphor und Chlor. Der Sauerstoffwert folgt aus der Differenz. Quantitative Bestimmungen verschiedener Rückstände ergeben die Atomverhältnisse:

- 1) $P : Cl : O = 1 : 1,31 : 2,11^{(5)}$
- 2) $P : Cl : O = 1 : 1,33 : 2,09^{(5)}$
- 3) $P : Cl : O = 1 : 1,11 : 1,94$
- 4) $P : Cl : O = 1 : 1,06 : 1,90$

Besonders die Verhältnisse 3) und 4) machen das Vorhandensein der Gruppierung $[-OP(O)Cl-]_x$ deutlich. Offensichtlich handelt es sich um ein polymer-homologes Gemisch von Polyphosphorylchloriden.

Diese dunklen und spröden Destillationsrückstände lassen sich im Hochvakuum nicht fraktionieren. Sie zerfließen unter dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit. In Wasser sind sie unter Zersetzung vollständig löslich, in organischen Lösungsmitteln, wie Petroläther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther usw. dagegen unlöslich.

Da infolge ihrer Eigenschaften keine kryoskopischen oder ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt werden können, ist auf diesem Wege die Kettenlänge bzw. die Vernetzung nicht festzustellen. Um den ungefähren Kondensationsgrad anzugeben, müssen papierchromatographische Methoden herangezogen werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen in der Papierchromatographie der kettenförmigen kondensierten Phosphate kann man heute bis zum Oktameren Trennungen durchführen und damit die Zusammensetzung von Gemischen identifizieren. Mit der Ausarbeitung der chromatographischen Nachweise haben sich vor allem J. P. Ebel und Mitarbeiter⁽¹³⁾ sowie H. Grunze und E. Thilo⁽¹⁴⁾ beschäftigt. So konnten Grunze und Thilo eine einfache Beziehung zwischen dem auf dem Chromatogramm zurückgelegten Weg und dem Kondensationsgrad des wandernden Phosphates finden. Benützt man nämlich bei der Papierchromatographie der kondensierten Phosphate die Positionskonstanten (position constants nach Mortimer⁽¹⁵⁾)

$$(1) \quad P_k = \frac{\text{Von der Verbindung zurückgelegter Weg} \times 100}{\text{Vom Monophosphat zurückgelegter Weg}},$$

so sieht man, daß die P_k -Werte mit wachsendem Kondensationsgrad exponentiell abfallen. Diese Beobachtung, die streng nur für saure Laufmittel gilt, bestätigt sich, wenn man die Logarithmen der P_k -Werte gegen die Zahl der Phosphoratome im Polyphosphat graphisch aufträgt. Die dann resultierende Gerade genügt der Formel:

$$(2) \quad \log P_k = -a \cdot n + b$$

(n = Zahl der Phosphoratome im Polyphosphat; a und b = charakteristische Laufmittelkonstanten).

Je nach Laufmittel und Papiersorte schneidet die Gerade die Abszisse an verschiedenen Stellen, und man kann bei unbekannten

Gemischen in Verbindung mit einigen reinen Testsubstanzen den Kondensationsgrad bis zum Schnittpunkt angeben. Für nicht wandernde Anteile kann man sagen, sie müssen wenigstens soviel Phosphoratome im Anion haben, wie es der Schnittpunkt mit der Abszisse anzeigt. Diese Erkenntnisse werden hier bei der Untersuchung der dunklen Destillationsrückstände angewendet.

Bei den ausgeführten Chromatogrammen wird die aufsteigende Methode benutzt. Um eine Spaltung der Polyphosphatkette weitgehend zu vermeiden, wird das zu testende Substanzgemisch in eiskalter verdünnter Natronlauge gelöst.

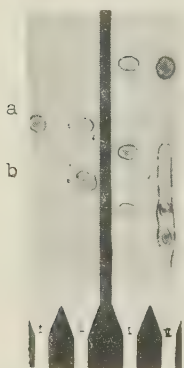


Abb. 1: Chromatogramme der Destillationsrückstände aus der Reaktion zwischen PCl_3 und N_2O_4 .

links: mit ammoniakalischem Laufmittel
(Zusammensetzung siehe Seite);

Bahn I: Destillationsrückstand;

Bahn II: Testsubstanzen, a) Monophosphat,
b) Diphosphat;

rechts: mit saurem Laufmittel;

Bahn I: Testsubstanzen, a) Monophosphat,
b) Diphosphat, c) Triphosphat;

Bahn II: Destillationsrückstand;

Papiersorte: Schleicher & Schüll 2040 a
ausgewaschen

Das Chromatogramm mit ammoniakalischem Laufmittel (Abb. 1, links) zeigt, daß die Destillationsrückstände in kalter Natronlauge zwar etwas Monophosphat abspalten, sonst aber nicht wandern, also polymerer Art sind. Bei dem Test mit saurem Laufmittel (Abb. 1, rechts) wird im großen und ganzen die gleiche Feststellung gemacht. Der bis in die Höhe der Testsubstanz Diphosphat reichende Schweif beweist, daß während der Laufzeit des Chromatogramms das saure Laufmittel die Polyphosphatkette etwas aufspaltet. In Tabelle 3 werden die aus einigen chromatographischen Untersuchungen der Destillationsrückstände ermittelten Daten (P_k und R_f) zusammengestellt.

Tabelle 3

R_f und P_k -Werte aus verschiedenen papierchromatographischen Untersuchungen

Papierchromatogramm mit ammoniakalischem Laufmittel (siehe Abb. 1) (I): Wanderungsweite der Laufmittelfront nach 36 Stunden = 30,9 cm. Papier: Schleicher & Schüll 2040a ausgewaschen					Papierchromatogramm mit saurem Laufmittel (siehe Abb. 1) (II): Wanderungsweite der Laufmittelfront nach 32 Stunden = 33,3 cm. Papier: Schleicher & Schüll 2040a ausgewaschen				
Anion	Wanderungsweite in cm	R _f	P _k	log P _k	Anion	Wanderungsweite in cm	R _f	P _k	log P _k
PO ₄ ³⁻	17,6	0,57	100,0	2,00	PO ₄ ³⁻	23,4	0,70	100,0	2,00
P ₂ O ₇ ⁴⁻	12,5	0,40	71,0	1,85	P ₂ O ₇ ⁴⁻	15,3	0,46	65,4	1,82
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ hoch	-	-	-	-	P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ hoch	10,1	0,32	43,2	1,64
polymer	0,0	0,00	0,0	0,00	polymer	0,0	0,00	0,0	0,00

Papierchromatogramm mit saurem Laufmittel (nicht abgebildet): Wanderungsweite der Laufmittelfront nach 94,5 Stunden = 46,0 cm: Papier: Schleicher & Schüll 2040 a ausgewaschen

(III)

Anion	Wanderungsweite in cm	R _f	P _k	log P _k
PO ₄ ³⁻	31,7	0,69	100,0	2,00
P ₂ O ₇ ⁴⁻	22,0	0,48	69,4	1,84
P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ hoch	16,5	0,36	52,1	1,71
polymer	0,0	0,00	0,0	0,00

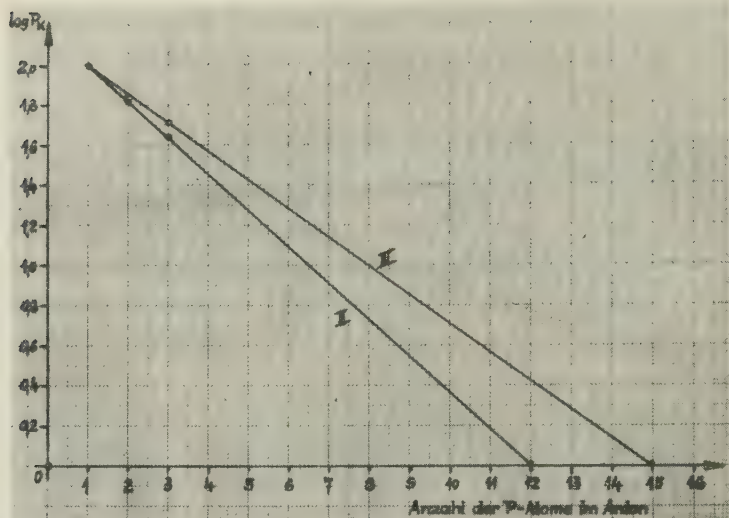
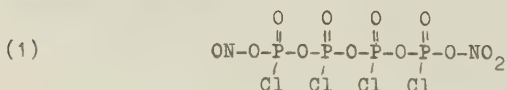


Abb. 2: $\log P_k$ in Abhängigkeit zur Anzahl der P-Atome im Poly-
phosphat

Nach der graphischen Auswertung von Gleichung (2) (Seite 17) (siehe Abb. 2) müssen die nichtwandernden polymeren Rückstände mindestens 12 bzw. 15 Phosphoratom im Molekül enthalten. Damit wird von dieser Seite her bewiesen, daß kettenförmige Polyphosphorylchloride der allgemeinen Formel $P_n O_{2n-1} Cl_{n+2}$ im Gemisch vorliegen müssen.

d) Die farblosen stickstoffhaltigen Kristalle

Die unter geeigneten Reaktionsbedingungen entstehenden farblosen Kristalle enthalten Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor. Wolf^(1a) hat sie als einheitlich angenommen und die Summenformel $P_2 O_6 N Cl_2$ ermittelt. Er hält das Produkt aber für das Dimere und gibt ihm die Konstitution eines Nitrosyl-tetrachloro-tetraphosphorsäure-nitrats:



Die Annahme, es handele sich um ein einheitliches Produkt, ist leicht zu widerlegen. Löst man die farblosen Kristalle in verdünnter Natronlauge, so ist durch Eingießen von 1 bis 2 ml dieser Lösung zu 5 ml einer essigsäuren Lösung von Sulfanilsäure und 4-Naphthylamin starke Rotfärbung zu beobachten und damit die Anwesenheit von Nitrit - wahrscheinlich aus Nitrosylgruppen stammend - gesichert. Dagegen gelingt es nicht, nach Verkochen des Nitrits mit Amidosulfonsäure eindeutig Nitrat nachzuweisen. Hierzu werden zwei Proben gemacht. Einmal unterschichtet man die zu prüfende Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure und gibt Eisen-(II)-sulfatlösung hinzu, zum andernmal reduziert man durch Kochen mit Zinkstaub in saurer Lösung und gießt in Sulfanilsäure-4-Naphthylaminlösung ein. Ein brauner Nitrat anzeigender Ring war nicht festzustellen, dagegen konnte im zweiten Fall eine kaum wahrnehmbare Rotfärbung etwa 1/2 bis 1 Minute lang beobachtet werden. Die geringen Spuren von Nitrat rühren sehr wahrscheinlich von folgendem her:

Beim Lösen der Substanz in Wasser oder Lauge werden Blasen ausgestoßen, die im Abstand 1/2 bis 1 cm von der Flüssigkeitsoberfläche braun werden. Es handelt sich offenbar um eine Abspaltung von Stickstoffmonoxyd (NO), welches vom Luftsauerstoff in rotbraunes Stickstoffdioxid umgewandelt wird. Obwohl das Reagenzglas mit der Probe nicht geschüttelt und das Stickoxyd vorsichtig mit der Wasserstrahlpumpe abgezogen wird, vermag die Natronlauge doch etwas Stickstoffdioxid zu absorbieren, das dann zu Nitrit und Nitrat disproportioniert. Dieselben Beobachtungen und Nachweise können an Kristallen aus der Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Distickstofftetroxyd gemacht werden. Aus diesen Tatsachen ist zu entnehmen, daß in den Kristallen keine Nitratgruppierung anwesend sein kann.

Wenn man die farblosen Kristalle mehrerer Ansätze analysiert, erhält man die verschiedensten Ergebnisse, die auch nicht gerade für eine Einheitlichkeit sprechen (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4

Analysendaten der farblosen Kristalle aus verschiedenen Ansätzen

Darstellung	P in %	O in %	N in %	Cl in %
1. nach Wolf ^(1d)	25,19	39,68	5,83	29,30
2. nach Rother ⁽⁵⁾ , S. 6 Vers. 1	27,50	36,35	5,06	31,06
3. nach Rother ⁽⁵⁾ , S. 6 Vers. 5	25,30	35,98	6,09	32,63
4. Reaktion $\text{PCl}_3 + \text{N}_2\text{O}_4^{\text{x)}$	31,69	48,33	6,08	13,90
5. Reaktion $\text{POCl}_3 + \text{N}_2\text{O}_4^{\text{xx)}$	32,79	50,45	5,88	10,88

x) siehe Tabelle 1, Seite 7. xx) siehe Seite 12.

Diese Werte ergeben die nachstehenden Atomverhältnisse:

1. P : O : N : Cl = 1 : 3,03 : 0,51 : 1,01
2. P : O : N : Cl = 1 : 2,56 : 0,41 : 0,99
3. P : O : N : Cl = 1 : 2,55 : 0,53 : 1,13
4. P : O : N : Cl = 1 : 2,95 : 0,42 : 0,38
5. P : O : N : Cl = 1 : 2,98 : 0,40 : 0,29

Bei Durchsicht der Tabelle 4 fällt auf, daß die während dieser Arbeit gewonnenen farblosen Kristalle, sowohl aus dem Umsatz von Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd als auch aus der Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und Distickstofftetroxyd, um mehr als die Hälfte weniger Chlor enthalten, als die früher bzw. die von Wolf isolierten. Dies liegt zum Teil an dem Auswaschen mit trockenem Petroläther. Die in reinem Zustand sehr leichten, flockigen Kristalle vermögen nämlich Phosphoroxychlorid schwammartig aufzusaugen und ziemlich fest zu halten. Je sorgfältiger daher mit Petroläther, am besten unter Umrühren ausgewaschen wird, desto mehr Phosphoroxychlorid wird entfernt, und damit sinkt auch der Chlorgehalt. Bei der unter milden Bedingungen erfolgenden Zersetzung der chlorreichen Kristalle⁽⁵⁾ wird das Entstehen von Phosphoroxychlorid neben dunklen, polymeren Anteilen beobachtet. Die chlorarmen Kristalle dagegen reagieren nicht so, sie polymerisieren und hydrolysieren nur unter

Abspaltung von Stickoxyden. Man kann wohl mit einiger Sicherheit annehmen, daß es sich bei den chlorreichen Kristallen der früheren Versuche um dieselben Produkte wie bei den chlorarmen handelt, nur daß sie wohl phosphoroxychloridhaltig sind. Diese Verhältnisse müssen noch sorgfältiger untersucht werden.

Den Beweis, daß es sich bei den stickstoffhaltigen, farblosen Kristallen um polymere Substanzen handelt, liefert die Papierchromatographie. Wie die Abbildungen 3 und 4 zeigen, wandert sowohl in ammoniakalischen als auch in sauren Laufmitteln der größte Teil des Gemisches nicht. Die Streifenbildung bis über die Wanderungsweite des Diphosphatanions hinaus deutet auf Hydrolyse während der Durchführung des Chromatogramms.

Tabelle 5

R_f - und P_k -Werte der in den Abb. 3 und 4 gezeigten Chromatogramme

Papierchromatogramm mit ammoniakalischem Laufmittel (Abb. 3): Wanderungsweite der Laufmittelfront = nach 69 Stunden = 33,1 cm; Papier: Schleicher & Schüll 2043b					Papierchromatogramm mit saurem Laufmittel (Abb. 4): Wanderungsweite der Laufmittelfront nach 45 Stunden = 34 cm; Papier: Schleicher & Schüll 2043 b Mgl				
Anion	Wanderungsweite in cm	R_f	P_k	$\log P_k$	Anion	Wanderungsweite in cm	R_f	P_k	$\log P_k$
PO_4^{3-}	14,1	0,43	100,0	2,00	PO_4^{3-}	21,3	0,62	100,0	2,00
$P_2O_7^{4-}$	8,7	0,26	61,7	1,79	$P_2O_7^{4-}$	8,8	0,26	42,1	1,62
$P_3O_{10}^{5-}$	8,7	0,26	61,7	1,79	$P_3O_{10}^{5-}$	4,1	0,12	20,1	1,30
hoch polymer	0,0	0,00	0,0	0,00	hoch polymer	0,0	0,00	0,0	0,00

Wird, wie im vorigen Abschnitt dargelegt, der $\log P_k$ (Werte aus den sauren Chromatogrammen) gegen die Anzahl der Phosphoratome im Polyphosphatgerüst graphisch aufgetragen, so ergibt sich eine Gerade, die bei 7 Phosphoratomen endet (siehe Abb. 5). Dies besagt, daß die farblosen Kristalle ein Polyphosphatgerüst von mehr als 7 Phosphoratomen im Molekül haben müssen. Benützt man Schleicher & Schüll-Papier 2040 a (mit HCl ausgewaschen), kann man sogar Anteile nachweisen, die mehr als 15 Phosphoratome im Molekül enthalten.

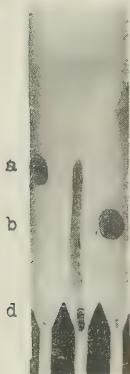


Abb. 3: Chromatogramm der farblosen Kristalle:

Laufmittel: ammoniakalisch (siehe Seite 92);

Bahn I: Testsubstanz Monophosphat

Bahn II: farblose Kristalle aus der Reaktion $\text{POCl}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$;

Bahn III: Testsubstanzen Diphosphat und Triphosphat

x) d = nicht wandernde Anteile

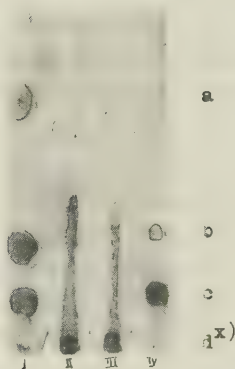


Abb. 4: Chromatogramm der farblosen Kristalle:

Laufmittel: sauer (I) (siehe Seite 92);

Bahn I: Testsubstanzen a) Monophosphat, b) Diphosphat, c) Triphosphat;

Bahn II: farblose Kristalle aus Reaktion $\text{PCl}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$

Bahn III: farblose Kristalle aus Reaktion $\text{POCl}_3 + \text{N}_2\text{O}_4$;

Bahn IV: Testsubstanzen b) Diphosphat und c) Triphosphat

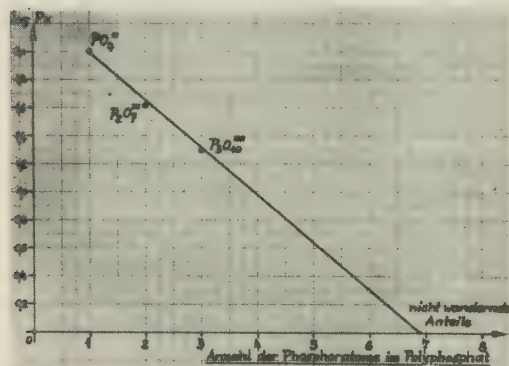


Abb. 5:

$\log P_k$ in Abhängigkeit zur Anzahl der P-Atome im Polyphosphatgerüst. (P_k -Werte aus Tabelle 5 saueres Chromatogramm)

Unterwirft man die farblosen Kristalle der thermischen Zersetzung (Ölbadtemperatur bis 200°C) im Vakuum bzw. Hochvakuum, so werfen sie Blasen, sintern schließlich zu einem spröden, leicht bräunlichen Glas zusammen und spalten Stickstoffmonoxyd ab. Diese Tatsache kann qualitativ an Kristallen beider Reaktionen bewiesen werden.

In Fallen, die vor das Zersetzungsgefäß geschaltet und auf -50 , -70 und -180°C gekühlt sind, kondensiert sich erst in der auf -180°C gekühlten Falle ein farbloses Gas, welches Eisen-(II)-sulfatlösung braun färbt und bei Austritt an Luft in rotbraunes Stickstoffdioxid übergeht. Es kann sich somit nur um Stickstoffmonoxyd handeln, denn Distickstofftetroxyd, Nitrosylchlorid oder Chlor würden schon in den auf -50°C bzw. -70°C gehaltenen Fallen zurückbleiben.

An Kristallen, die sich bei Versuch 6 (siehe Seite 7 Tabelle 1) gebildet haben, wird die Abspaltung quantitativ verfolgt: Dazu werden 439,8 mg in ein Mikrokölbchen eingewogen und einer 11,5-stündigen thermischen Zersetzung im Hochvakuum unterworfen. Die letzten 6 Stunden herrscht eine Ölbadtemperatur von 180 bis 200°C . Nach beendigter Operation wiegt man den Kolben zurück. 411,7 mg Substanz sind noch vorhanden, d. h. 28,1 mg (d. s. 13,12 mg Stickstoff) gehen als Stickstoffmonoxyd ab. In den 411,7 mg Rückstand findet man 14,53 mg Stickstoff. In Summe ergibt das 27,67 mg, also, auf 439,8 mg Einwaage bezogen, errechnet sich ein Stickstoffgehalt von 6,28 %. Dies stimmt etwa mit der Gesamtstickstoffanalyse (6,08 %) überein. (Über die Schwierigkeiten bei der Stickstoffanalyse der farblosen Kristalle siehe Seite 74.)

Das Stickstoffmonoxyd stammt, wie schon gesagt, wahrscheinlich aus Nitrosylgruppierungen (ON-O-P-), und es wird nach den Untersuchungsbefunden angenommen, daß es sich bei den hier vorliegenden Substanzen um Nitrosylverbindungen polymerer Phosphorsäuren handelt, die teilweise chloriert sind.

Aus dem Atomverhältnis 5. (siehe Seite 22)

P : O : N : Cl = 1 : 2,98 : 0,40 : 0,29 = 7 : 20,86 : 2,80 : 2,03

kann man folgendes hypothetisches Molekülmodell konstruieren:

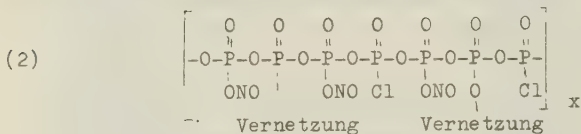


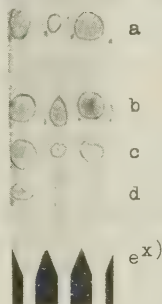
Abb. 6: Chromatogramm des Zersetzungsrückstandes der farblosen Kristalle:

Laufmittel: sauer II (Zusammensetzung siehe Seite 92);

Bahn I: Testsubstanzen a) Monophosphat, b) Diphosphat, c) Triphosphat und d) Tetraphosphat;

Bahn II: Zersetzungsprodukt in Wasser gelöst;

Bahn III: Testsubstanzen a), b) und c).

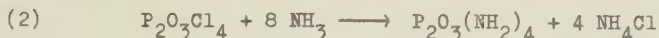


x) e = langsam bzw. nicht wandernde Anteile

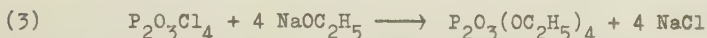
Der ebenfalls polymere Zersetzungsrückstand der farblosen Kristalle (siehe Abb. 6) hydrolysiert beim Auflösen in Wasser teilweise auch in niedermolekulare Bruchstücke. Neben wenig Mono- und Tri- sind größere Mengen von Diphosphat deutlich zu sehen. Ein anderer Teil der Substanz ist noch immer höherpolymer, wie es die langsam bzw. nicht wandernden Anteile beweisen.

II) Substitutionen am $P_4O_4Cl_{10}$ -Molekül

Das Diphosphoryldiphosphordekachlorid, $P_4O_4Cl_{10}$, besitzt zehn reaktionsfähige Chloratome. Diese bieten sich zur Substitution an. Man kann das Chlor durch Amidgruppen, analog den Reaktionen



nach R. Klement und Mitarbeitern^(3a, b), und durch Estergruppen, analog der Umsetzung



nach Abbot⁽⁶⁾, ersetzen. Neben Natriumäthylat dienen auch Natriummethylat und Natriumphenolat als Veresterungsreagenz. Der Umsatz von $P_4O_4Cl_{10}$ mit den reinen Alkoholen, bei Zusatz von absolutem Pyridin als chlorwasserstoffbindendem Mittel, kann ebenfalls in Betracht gezogen werden.

1) Umsetzung mit Ammoniak

Will man versuchen das Diphosphoryldiphosphordekamid darzustellen, so ist es am vorteilhaftesten, das Chlorid langsam in eine gekühlte Lösung von trockenem Ammoniak in absolutem Chloroform einzutropfen. Die Umsetzung erfolgt gemäß der Gleichung:



Die beiden Reaktionsprodukte "Diphosphoryldiphosphordekamid" und Ammoniumchlorid fallen als kristalline Stoffe aus und werden vom Chloroform luftfeuchtigkeitsfrei abfiltriert. Um das Dekamid rein zu gewinnen, extrahiert man das Ammoniumchlorid mit flüssigem Ammoniak. Das Amid ist bei Raumtemperatur unter Normaldruck nicht haltbar, sondern kondensiert sich unter Ammoniakabspaltung und ist außerdem sehr hygroskopisch. Im Vakuum kondensiert es noch schneller. Gut gekühlt ist es aber einige Zeit haltbar. Wegen seiner sehr leichten Kondensierbarkeit unter stetiger Ammoniakabspaltung und der großen Empfindlichkeit gegen Luftfeuchtigkeit, ist eine genaue Analyse äußerst schwierig.

M. Becke-Goehring hat gleichzeitig versucht, das Dekamid darzustellen⁽¹²⁾. Sie erwähnt, daß es aus Diphosphoryldiphosphordekachlorid unter geeigneten Bedingungen entsteht und unter Abspaltung von 2 Mol Ammoniak pro Mol des Amids kondensiert werden kann. Über die Haltbarkeit ihres Produktes bei Raumtemperatur macht sie keine besonderen Angaben.

2) Veresterungen

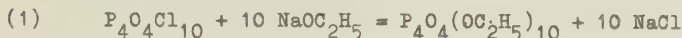
Die Darstellung der Ester höherer Phosphorsäuren von den entsprechenden Chloriden aus kann nur unter Bedingungen erfolgen, die Aufspaltungen der P-O-P-Brücken vermeiden. In mehreren Arbeiten (5)(8a, b) konnte man feststellen, daß die P-O-P-Brückenbindung leichter zu lösen ist als die Cl-P-Bindung. Dies gilt insbesondere für Hydrolyse, Alkoholyse und ähnliche Reaktionen. Am sichersten ist es, wenn man für die Veresterung Alkalialkoholate oder Alkaliphenolate verwendet. Allerdings müssen diese vollkommen wasserfrei sein, und sie dürfen auch kein Kristallalkohol bzw. Kristallphenol enthalten. So bildet sich beispielsweise mit einem kristallalkoholhaltigen Natriumäthylat aus Diphosphoryldiphosphordekachlorid in der Hauptsache Monophosphorsäuretriäthylester neben polymeren Anteilen. Setzt man das Chlorid in ätherischer Lösung direkt mit reinem Äthanol um, so reagiert es unter Aufspaltung der P-O-P-Brücken zu Monophosphorsäureestern, die teilweise noch Chlor enthalten und im Vakuum zu polymeren festen Estern unter Abspaltung von Äthylchlorid kondensieren. Ähnliche Kondensationsreaktionen führen zu den als Insektizide verwendeten Gemischen von Äthylestern höherer Phosphorsäuren wie z. B. HETP^{x)}, Bladan⁽¹⁶⁾ usw. (Die Alkoholyse des Diphosphoryldiphosphordekachlorids mit Äthanol ist im Verlauf der Konstitutionsuntersuchungen des $P_4O_4Cl_{10}$ -Moleküls ausgeführt worden und wird auf Seite 46 näher beschrieben.)

a) Die vollständige Substitution des Chlors durch Äthylat

Tropft man eine ätherische Lösung von Diphosphoryldiphosphordekachlorid bei Raumtemperatur zu einer äquivalenten Menge wasser- und kristallalkoholfreiem Natriumäthylat⁽¹⁷⁾, die in Äther sus-

x) im Mittel Hexaäthyltetraphosphat

pendiert ist, so gelingt es, alle Chloratome durch Äthoxygruppen zu ersetzen. Es darf dabei die Umsetzung



erwartet werden. Bestimmt man nach dem sorgfältigen Abdampfen des Lösungsmittels unter Normaldruck das Molgewicht der nicht destillierten Substanz. so deuten die aus den Meßreihen erhaltenen Mittelwerte 652 und 661 (berechnet 638) auf das Vorhandensein von vorwiegend Diphosphoryldiphosphordekaäthylat hin. Die quantitative Analyse ergibt das Verhältnis, welches der Summenformel entspricht.

Wie aus früheren Arbeiten bekannt ist^{(7)(8a)}, haben die aliphatischen Ester der höheren Phosphorsäuren die Tendenz, während der Destillation im Vakuum zu zerfallen. So erhält man aus dem eben geschilderten Umsetzungsprodukt bei der Destillation bei 10^{-3} Torr 3 Fraktionen:

1. zwischen 34 und $65^{\circ}C$ (Ölbad 70 bis $90^{\circ}C$)
2. zwischen 90 und $102^{\circ}C$ (Ölbad 145 bis $155^{\circ}C$) und
3. zwischen 128 und $150^{\circ}C$ (Ölbad 170 bis $190^{\circ}C$).

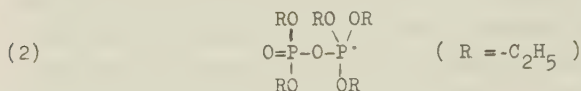
Als Rückstand hinterbleibt ein fester Polyphosphorsäureester, der in Wasser mit stark saurerer Reaktion löslich ist.

Durch Rektifikation isoliert man aus 1. bis 3. die folgenden konstant siedenden Flüssigkeiten:

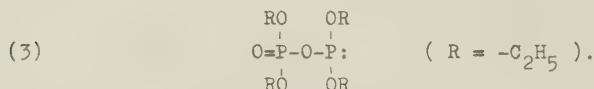
1. bei 10^{-3} Torr mit Kp. $98^{\circ}C$ (Ölbad $130^{\circ}C$)
2. bei 10^{-3} Torr mit Kp. 98 bis $102^{\circ}C$ (Ölbad 145 bis $150^{\circ}C$)
- bei 10^{-4} Torr mit Kp. $94^{\circ}C$ (Ölbad $140^{\circ}C$) und
3. bei 10^{-4} Torr mit Kp. 131 bis $133^{\circ}C$ (Ölbad 170 bis $180^{\circ}C$).

Die kleinste Fraktion 1. wird auf Grund ihres Kochpunktes, ihres Brechungsindex ($n_D^{20} = 1,4069$), ihrer Analysendaten ($P = 16,95\%$) und der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmungen (gefunden 187 ; berechnet 182) als Monophosphorsäuretriäthylester $OP(OC_2H_5)_3$ identifiziert.

Beim Anteil 2. führen Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zu der Formel $P_2O_2(OC_2H_5)_5$. Offenbar handelt es sich hier um denselben scheinbar halbierten ursprünglichen Ester, wie er schon früher⁽⁵⁾ erhalten worden ist. Ein Vergleich der Brechungsindices beweist es, denn in beiden Fällen mißt man $n_D^{20} = 1,4339$. Nimmt man ein einheitliches Produkt genannter Summenformel an, dann müßte es nachstehende Konstitution haben:



Diese Verbindung wäre ein Radikal, und die Stabilisierung des einen freien Elektrons ist schwer zu erklären. Im entsprechenden Phenylester kann Stabilisierung des Elektrons durch Mesomerie im aromatischen Phenoxystoff angenommen werden, doch hier ist das gleiche im Äthoxystoff kaum zu realisieren. Zwar sind ähnliche Moleküle, die Phosphor verschiedener Oxydationsstufen enthalten, bekannt, doch handelt es sich dabei immer um die Kombination zwischen der Stufe V und III. Bei dieser Kombination bleibt ein Elektronenpaar übrig. Als Beispiel diene ein Äthylester, der sich nach A.E. Arbusow und B.A. Arbusow⁽¹⁸⁾ aus Natriumdiäthylphosphit und Diäthylphosphorsäurebromid bildet:



Die Substanz mit der summarischen Zusammensetzung $P_2O_2(OC_2H_5)_5$ ist ziemlich beständig gegenüber Hydrolyse. Diese Tatsache steht im Widerspruch zu Erfahrungen, die an aliphatischen Estern kondensierter Phosphorsäuren gemacht werden.

Eine kernmagnetische Resonanzuntersuchung⁽¹⁹⁾ x) ergibt ein etwas merkwürdiges Bild, das jedenfalls nicht mit der Formulierung (2)

x) Für die Aufnahmen der kernmagnetischen Resonanzspektren des Estergemisches und der Substanz $P_4O_4Cl_{10}$ (siehe Seite 57) sei Herrn Dr. J. Van Wazer, St. Louis, USA bestens gedankt.

übereinstimmt. Bei der Substanz $P_2O_2(OC_2H_5)_5$ müssen, da es sich bei einem Molekül dieser Art um ein solches mit ungerader Elektronenzahl handelt, die beiden Maxima, falls sie überhaupt sichtbar sein sollten, sehr breite Linien ergeben. Ferner müssen die beiden Maxima, weil die zwei verschiedenen Phosphorkerne in gleicher Konzentration vorhanden sind, gleiche Flächen bedecken. Die Flächen A und B (siehe Abb. 7) verhalten sich jedoch wie 1 : 3, wobei die "chemische Abweichung" des größeren Maximums B mit + 37 Hertz mit der "chemischen Abweichung" von Triäthylphosphat zusammenfällt.

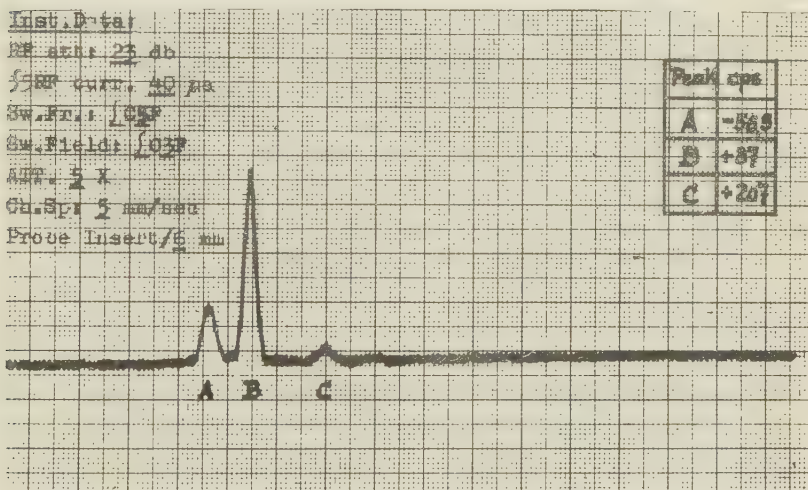
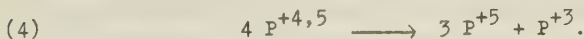


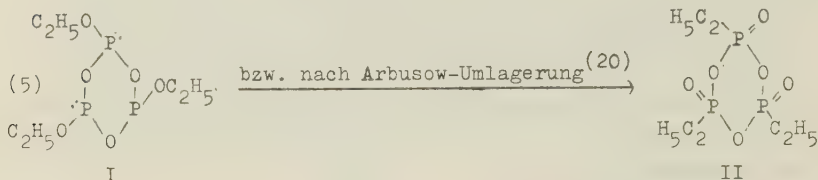
Abb. 7: Kernmagnetisches Resonanzspektrum der Fraktion 2

(cps = cycles per second = Hertz)

Setzt man der Substanz die gleiche Menge Wasser zu, so verändert sich das Spektrum nicht, d. h. es liegt, wie schon mitgeteilt, ein relativ hydrolysenbeständiges Material vor. Das beobachtete Spektrum läßt sich z. B. so deuten, daß ein Gemisch von 3 Molen Triäthylphosphat und 1 Mol $[OP(OC_2H_5)]_x$ vorliegt. Dies bedeutet eine Disproportionierung:



Ob es sich bei $[\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)]_x$ um polymere kettenförmige oder um ringförmige Verbindungen der Formel I oder II handelt, kann jetzt nicht entschieden werden.



Diese Theorie der Disproportionierung wäre im Falle ihrer Gültigkeit ein Beweis von niederwertigem Phosphor im ursprünglichen Molekül. Doch sollte man, wenn das Molekulargewicht der letzteren Verbindung relativ hoch ist, beim Gemisch eine Depression finden, die einem Molekulargewicht $2/3 \cdot 319 = 213$ entspricht. Es ist daher eine ganze Reihe kryoskopischer Messungen durchgeführt worden, aber es ließ sich ein so tiefer Wert nicht finden. Die Mittelwerte der Bestimmungsreihen lagen bei 330, 338, 340, 421 und 326. Der Wert 421, ungefähr das Doppelte von 213, ist wahrscheinlich auf fehlerhafte Messung zurückzuführen. Aus diesen Ergebnissen muß man folgern: Fraktion 2. besteht aus einem konstant siedenden Gemisch von Phosphorsäureestern, deren einer Anteil mit großer Wahrscheinlichkeit Triäthylphosphat ist, und deren anderer Anteil eine noch unbekannte Zusammensetzung hat. Die Fraktion 3. mit dem Brechungsindex $n_D^{20} = 1,4497$ deutet nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung (600) auf ein Gemisch hin. Es errechnet sich ein Verhältnis:

$$\text{P} : \text{O} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3,95 : 2,07.$$

Reines Diphosphoryldiphosphordekaäthylat (Formelgewicht 638) würde

$$\text{P} : \text{O} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3,5 : 2,5$$

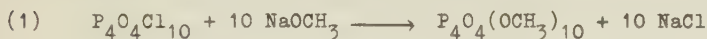
ergeben. Es werden neben dem Ester, der dem Chlorid entspricht, noch niedrigere und eventuell auch einige höhere polymere Anteile vermutet. Bestrahlt man diese Fraktion mit einer Quecksilber-

Lampe, so tritt photochemische Zersetzung ein.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: "Bei der Veresterung von Diphosphoryldiphosphordekachlorid mit Äthylat bildet sich das Dekääthylat, das bei der Destillation im Hochvakuum in Triäthylphosphat und in Gemische noch nicht näher definierbarer kondensierter Phosphorsäureester zerfällt."

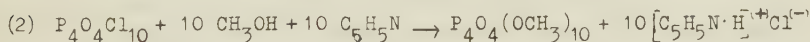
b) Der Versuch, die Chloratome durch Methoxygruppen zu ersetzen

Die Absicht, zur Aufklärung der Struktur des $P_4O_4Cl_{10}$ -Moleküls auch die IR- und Ramanspektren der Ester heranzuziehen, läßt es zweckmäßig erscheinen, auch den Methylester darzustellen, da hier die Schwingungen des Molekelskelettes von denen der Estergruppen spektroskopisch besonders leicht zu unterscheiden sind. Die Umsetzung erfolgt mit wasser- und kristallmethanolfreiem Natriummethylat⁽²¹⁾ in ätherischer Lösung in derselben Weise wie beim Äthylat. Im Sinne der Gleichung:



wird Diphosphoryldiphosphordekamethylat erwartet.

Dampft man nach dem Filtrieren das Lösungsmittel ab, hinterbleibt kein Rückstand. Es ist kein ätherlöslicher Ester entstanden. Im abfiltrierten Gemisch fester Produkte, das immer noch alkalisch reagiert, läßt sich Phosphor und unumgesetztes Natriummethylat nachweisen. Versucht man die Veresterung mit reinem Methanol und Pyridin als chlorwasserstoffbindendem Mittel gemäß

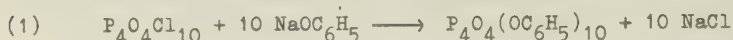


in ätherischer Lösung, so stellt man fest, daß auch hier kein Methylester des Diphosphoryldiphosphordekachlorids zu isolieren ist. Es entspricht den Erfahrungen bei anderen Phosphorsäuren, daß es zu größeren Schwierigkeiten kommt, wenn man zur Darstellung der Methylester die üblichen Verfahren anwenden will.

c) Der vollständige Ersatz des Chlors durch Phenolat

In derselben Weise wie durch Äthylat können die Chloratome des Diphosphoryldiphosphordekachlorids durch Phenoxygruppen ($-OC_6H_5$)

ersetzt werden. Dies geschieht analog mit wasser- und kristallphenolfreiem Natriumphenolat⁽²²⁾:



Nach beendeter Reaktion trennt man vom feinkristallinen Natriumchlorid ab und verdampft das Lösungsmittel. Es bleibt eine farblose, kristalline Substanz zurück, die sich nahezu als einheitlich erweist (Fp. 65°C). Dieses Rohprodukt fällt fast quantitativ an. Zur Reinigung wird es umkristallisiert. Hierzu eignet sich am besten Äther, weil das Produkt aus Benzol nur ölig herauskommt. Aus der bis auf -25°C gekühlten Lösung fallen farblose, sich verfilzende Nadeln aus, die nach drei- bis viermaligem Umkristallisieren einen konstant bleibenden Schmelzpunkt von 72 bis 73°C zeigen. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt etwa 65 % der Theorie.

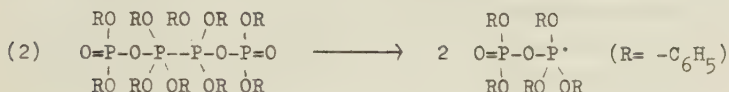
Der Ester läßt sich unzersetzt im Hochvakuum destillieren, was gleichzeitig die Einheitlichkeit des Produktes erweist. Bei 10⁻⁴ Torr geht er bei einer Ölbadtemperatur von 180 bis 190°C über. Drei gesondert aufgefangene Anteile und der Rückstand zeigen den unveränderten Schmelzpunkt:

Destillat I:	73°C
Destillat II:	74°C
Destillat III:	74°C
Rückstand :	72 bis 73°C

Analysen zeigen an, daß alles Chlor durch Phenolat ersetzt ist. Die Phosphor-, Kohlenstoff-, Wasserstoff- sowie die aus der Differenz gebildeten Sauerstoffwerte passen auf die Formel $P_4O_4(OC_6H_5)_{10}$. Dieser Zusammensetzung entspricht ein Molekulargewicht von 1119. Kryoskopie in Benzol ergibt jedoch nur etwa die Hälfte des errechneten Wertes, nämlich im Mittel 571. Man schreibt die Summenformel der Substanz daher $P_2O_2(OC_6H_5)_5$ und nennt sie Monophosphorylmonophosphorpentaphenolat.

Eine Phosphor-Phosphor-Bindung ist ramanspektroskopisch nicht nachzuweisen. IR- und Ramanspektren lassen dagegen Phosphoryl- ($\nu_{P=O}$)⁽¹⁰⁾⁽²³⁾, Estergruppenfrequenzen (P-OR)⁽²³⁾ und die

P-O-P-Brücke⁽²⁴⁾ erkennen. Obwohl bekannt ist, daß der Phosphor eine erhebliche Belastung durch fünf große Liganden, wie z. B. im Phosphorpentaphenyl $P(C_6H_5)_5$ verträgt, dürfte die Halbierung des Moleküls an der geschwächten Phosphor-Phosphor-Bindung unter anderem auch aus sterischen Gründen erfolgen, indem sich die Estergruppen der beiden benachbarten Phosphoratome stören.

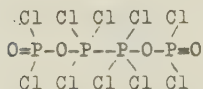


M. Baudler⁽²⁵⁾ beobachtete bei den Estern der Unterphosphorsäure ebenfalls eine gewisse Labilität der Phosphor-Phosphor-Bindung.

Die dissoziierte Verbindung ist außerordentlich stabil. Selbst gegen Hydrolyse in Lauge und Säure zeigt sie ziemliche Beständigkeit, was sonst bei kondensierten Phosphorsäureestern nie der Fall ist. Das freie Elektron in dem halbierten Molekül dürfte nicht am Phosphor lokalisiert sein, sondern wahrscheinlich liegen Mesomerien vor.

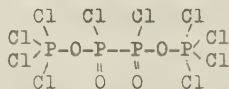
III) Untersuchungen zur Konstitution des $P_4O_4Cl_{10}$ -Moleküls und seiner Ester

Die durch Analysen und kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Camphen^(1c, d) bzw. trockenem Benzol⁽⁵⁾ gesicherte Summenformel $P_4O_4Cl_{10}$ erlaubt die Konstruktion einer ganzen Reihe von ketten- und ringförmigen Strukturformeln, auch solche verzweigter Art. Die symmetrische Spaltung einiger Veresterungsprodukte in Moleküle mit je zwei Atomen Phosphor, macht jedoch einen kettenförmigen Bau mit einer Phosphor-Phosphor-Bindung wahrscheinlich. Es lassen sich zwei symmetrische kettenförmige Strukturen bilden:



I

und



II

Von den beiden Strukturen dürfte man der ersten etwas größeres Gewicht zumessen, vor allem wegen der präparativen Darstellung der Verbindung aus Phosphortrichlorid. Aber auch die später zu beschreibende thermische Zersetzung in zwei Mol Phosphoroxychlorid deutet mehr auf Formel I hin.

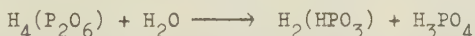
1) Versuche zum Nachweis der Oxydationsstufe 4 des Phosphors

Aus der Zusammensetzung des Moleküls $P_4O_4Cl_{10}$ errechnet sich der Oxydationsgrad des Phosphors zu 4,5. Es liegt daher nahe, daß neben Phosphor der Oxydationsstufe 5 solcher niedrigerer Stufe vorhanden sein muß. Rechnerisch wären die Kombinationen von zwei P^5 mit zwei P^4 sowie von drei P^5 mit einem P^3 möglich, doch ist der zweite Fall, aus den vorhandenen Bauelementen eine dementsprechende Verbindung zusammenzusetzen, nicht zu realisieren, so daß die erste Möglichkeit allein übrig bleibt, zumal schon die Spaltung bei der Veresterung auf sie hinweist.

Um niederwertigen Phosphor nachzuweisen führt man die folgende Probe aus: 50 bis 100 mg Substanz werden in 10 %iger eiskalter

Natronlauge gelöst. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung wird mit 5 %iger Silbernitratlösung versetzt, um alles Chlor auszufällen. Nach Filtration gibt man zur chlorfreien Flüssigkeit, einige Tropfen verdünnter Permanganatlösung und erhitzt. Kocht man 10 bis 12 Minuten lang, so erfolgt Entfärbung. Vergleichsweise tritt beim Erhitzen von Dinatriumhypodiphosphat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat auch hier erst nach 15 Minuten Entfärbung ein. Dieser Versuch wird mehrere Male mit demselben Ergebnis wiederholt, so daß man auf Anwesenheit von Phosphor niederer Oxydationsstufe schließen darf.

Daß die Reduktion des Permanganats erst nach einiger Zeit erfolgt, scheint für Phosphor der Oxydationsstufe 4 zu sprechen. So braucht man nach Thilo und Heinz⁽²⁶⁾ zur vollständigen Hydrolyse des Hypodiphosphats in saurem Medium (0,5 n Säure) bei 100°C gemäß:



40 Minuten, während sie im alkalischen Medium fast überhaupt nicht zu verwirklichen ist.

Da K. H. Wolf^(1d) angibt, in den Hydrolysaten des sogenannten Tetraphosphoryldekachlorids analytisch und elektrophoretisch P^4 in Form von Hypodiphosphat nachgewiesen zu haben, wird dieser Befund überprüft.

Abb. 8: Elektropherogramme von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}^-$

Hydrolysaten

Lösungsmittel bzw. Elektrolyt in der Elektrophoresekammer: Boratpufferlösung nach Soerensen $\text{pH } 8$

Streifen I: rechts Diphosphat

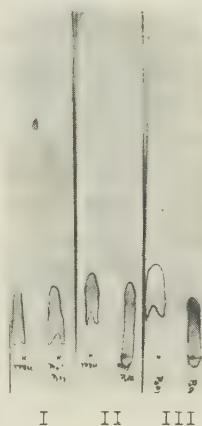
links $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ -Hydrolysat

Streifen II: rechts Hypodiphosphat

links $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ -Hydrolysat

Streifen III: rechts Hypodiphosphat

links Diphosphat



Die spezielle qualitative Probe auf Hypodiphosphat (Hydrolyse in saurer Lösung zu Phosphit und dann Reduktion von Permanganat zu grünem Manganat in alkalischer Lösung) nach "Handbuch der Analytischen Chemie"⁽²⁷⁾ fällt negativ aus. Auch bei der Elektrophorese der $P_4O_4Cl_{10}$ -Hydrolysate ist, wie aus den Elektrophogrammen zu entnehmen, stets nur ein Fleck nachweisbar, der dieselbe Wanderungsweite, Farbe und Form wie Diphosphat hat (siehe Abb. 8). Es ist hierbei gleichgültig, ob die Hydrolyse in saurem, alkalischem oder neutralem Medium durchgeführt wird. Erst bei längerer Hydrolyse entsteht auch Monophosphat in nachweisbaren Mengen. Das Hypodiphosphation $P_2O_6^{4-}$ ist in keinem Fall nachweisbar, womit auf Grund der hohen Empfindlichkeit der Methode gerade in diesem speziellen Fall wohl bewiesen ist, daß die Hydrolyse des Diphosphoryldiphosphordekachlorids nicht über die Stufe des Hypodiphosphats abläuft, wie dies von Wolf^(1d) angenommen wird. Dieselben Ergebnisse bringt auch die Papierchromatographie.

2) Die Hydrolyse des $P_4O_4Cl_{10}$ in Wasser, Alkalilauge und Bicarbonatlösung

Wird eine Spatelspitze des Dekachlorids mit Wasser übergossen, so löst sie sich ohne Wasserstoffentwicklung. Unterwirft man diese Lösung sofort der Papierchromatographie in ammoniakalischem Medium, so stellt man fest, daß kein Phosphit oder Hypodiphosphat bei der kurzen Hydrolyse entstanden ist. Vielmehr findet man nach dem Entwickeln des Chromatogramms neben minimalsten Mengen Monophosphat einen größeren Fleck in einer Höhe zwischen Monophosphat und Hypodiphosphat (siehe Abb. 9). Es wird daher auf Anwesenheit von Diphosphat geschlossen. Weitere Versuche mit Diphosphat als Testsubstanz beweisen dies, dabei ist es ganz gleichgültig, ob man in verdünnter Natronlauge alkalisch, oder in wässriger Lösung, eventuell unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, sauer hydrolysiert, Hydrolysiert man bei Zimmertemperatur oder erwärmt sogar, so findet man immer Monophosphat (siehe Abb. 10). Läßt man z. B. eine saure Lösung von $P_4O_4Cl_{10}$ drei Tage stehen, ist noch Diphosphat chromatographisch nachweis-

bar. Kocht man aber eine saure Lösung der Substanz ein paar Stunden, ist nur Monophosphat vorhanden.

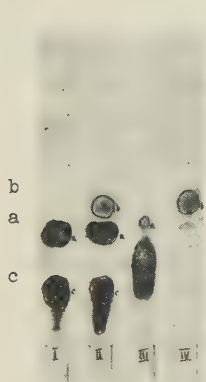


Abb. 9: Chromatogramm des Hydrolysats von $P_4O_4Cl_{10}$ in Wasser (sofort aufgetragen)

Laufmittel: ammoniakalisch (Zusammensetzung siehe Seite 92);

Bahn I: Vergleichssubstanzen a) Monophosphat, c) Hypodiphosphat;

Bahn II: a) Monophosphat, b) Phosphit, c) Hypodiphosphat;

Bahn III: Hydrolyseprodukt von $P_4O_4Cl_{10}$;

Bahn IV: Vergleichssubstanz b) Phosphit.

Abb. 10: Chromatogramm der Hydrolyseprodukte von $P_4O_4Cl_{10}$ in verdünnter

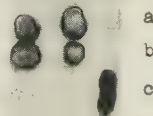
Schwefelsäure (10 Minuten gekocht)

Laufmittel: ammoniakalisch (Zusammensetzung siehe Seite 92);

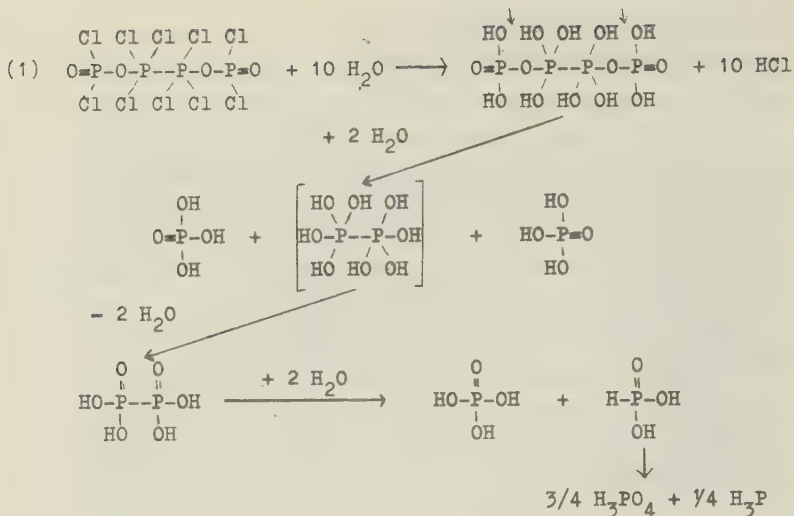
Linke Bahn: Vergleichssubstanzen
a) Monophosphat
b) Diphosphat;

Mittlere Bahn: Hydrolyseprodukte von $P_4O_4Cl_{10}$;

Rechte Bahn: Vergleichssubstanz
c) Hypodiphosphat.



Von einer Hydrolyse des Diphosphoryldiphosphordekachlorids über die entsprechende Säure in 2 Mol Monophosphat und 1 Mol Hypodiphosphat, gemäß den Angriffen von Wasser nach

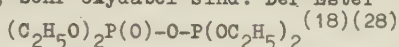


kann demnach, wie auch schon die Elektropherogramme beweisen, nicht gesprochen werden. Auf Grund der hier erhaltenen Befunde ist nur die eine Deutung möglich, daß nämlich das $\text{P}_4\text{O}_{10}\text{Cl}_4$ -Molekül zuerst in der Mitte gespalten wird. Es bilden sich zwei Anionen mit je zwei Atomen Phosphor.

Bei der Hydrolyse wird Disproportionierung angenommen, und zwar in erster Stufe so, daß ein Anion mit zwei Phosphoratomen der Oxydationsstufe 5 und eines mit zwei Phosphoratomen, die den Oxydationsstufen 5 und 3 angehören, entsteht. Die auftretenden beiden Bruchstücke müssen die gleiche oder fast gleiche Wanderungsweite auf dem Papierchromatogramm haben. Dies ist in vielen Fällen, beispielsweise beim Diphosphat und Diphosphit (saures Laufmittel)⁽²⁶⁾, die Regel. Weitere hydrolytische Einwirkungen führen dann bei einem der Phosphoratom zum Phosphit. Jedoch konnte es chromatographisch nicht nachgewiesen werden. Allerdings beobachtet man bei sehr langer Hydrolyse einen ganz leichten Phosphingeruch, der aus der Disproportionierung von P^{3+} in P^{5+} und P^{3-} stammen könnte.

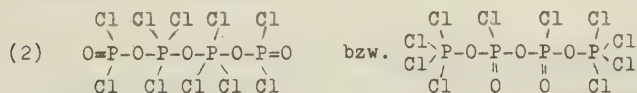
Da von den vier ursprünglichen Phosphoratomen eines zu P^{3+} und davon wieder $1/4$ zu P^{3-} disproportioniert, so sollte dann nach

längerer salzsaurer Hydrolyse bei der Bestimmung des Phosphors als Magnesiumpyrophosphat 1/16 weniger als sonst gefunden werden. Anstatt 22,84 % wären noch 21,42 % zu erhalten. Die Analysenergebnisse 22,20 % und 22,49 % liegen zwischen den beiden Grenzwerten und eine eindeutige Entscheidung ist nicht möglich. Man hat aber zu beachten, daß Phosphor der Oxydationsstufe 4 und erst recht Moleküle, die Phosphor verschiedener Oxydationsstufen enthalten, sehr oxydabel sind. Der Ester



z. B. reagiert schon mit Luftsauerstoff zum Pyrophosphorsäure-tetraäthylester. Auch Anionen mit gleichem Phosphatgerüst dürfen in sauerstoffhaltiger wässriger Lösung oxydiert werden.

Weil aber der niederwertige Phosphor niemals ganz eindeutig identifiziert werden kann, taucht die Vermutung auf, es könnte sich bei der zu untersuchenden Verbindung nur um Phosphor der Oxydationsstufe 5 handeln. Die Formel wäre dann nicht $P_4O_4Cl_{10}$, sondern eventuell $P_4O_5Cl_{10}$ und die Konstitution auf Grund des hydrolytischen Auseinanderbrechens in 2 Teile mit 2 Atomen Phosphor die folgende:



Nochmals durchgeführte sorgfältige Analysen schlossen letztere Annahme aus. Ein Vergleich der berechneten und gefundenen Analysendaten macht das deutlich (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6

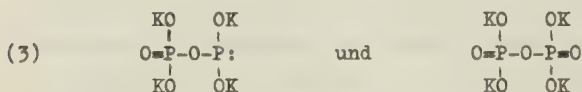
Vergleich von theoretischen und gefundenen Analysenwerten

Substanzen	% P	% O	% Cl	P : O : Cl
berechnet für $P_4O_4Cl_{10}$	22,84	11,80	65,36	4 : 4 : 10
berechnet für $P_4O_5Cl_{10}$	22,19	14,32	63,49	4 : 5 : 10
gefundene Werte	22,61	12,08	65,31	4 : 4,12 : 10,08

Wäre Formel (2) gültig, so ließe sich, falls die hydrolytische Spaltung der mittleren P-O-P-Brücke bevorzugt wäre, nach den

chromatographischen Befunden nur reines, gut kristallisierbares Diphosphat gewinnen.

Trägt man nun in eiskalte Kalilauge vorsichtig $P_4O_4Cl_{10}$ ein und versetzt schließlich mit Aceton, so fällt ein öliges Produkt aus, welches sich zwar durch zehnmaliges Umfällen chlorfrei gewinnen läßt, aber gar keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Reiben mit dem Glasstab und selbst tagelanges Stehen im Eisschrank führen nicht zur Kristallisation. Es wird deshalb daraus geschlossen, daß kein einheitliches Diphosphat vorliegt, sondern noch ein anderes unbekanntes Phosphat. Die Analyse bringt das Verhältnis $P : K = 1 : 1,96$. Das trifft jedoch auf beide der angenommenen Disproportionierungsprodukte zu:



Beide hypothetischen Hydrolyseprodukte haben nach den angefertigten Papierchromatogrammen gleiche oder fast gleiche R_F - und P_K -Werte (siehe Abb. 11).

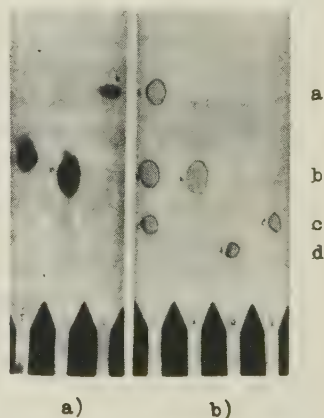
Abb. 11: Chromatogramm des isolierten Hydrolyseproduktes von $P_4O_4Cl_{10}$ in verdünnter Kalilauge

a) Laufmittel: ammoniakalisch (S. 92);

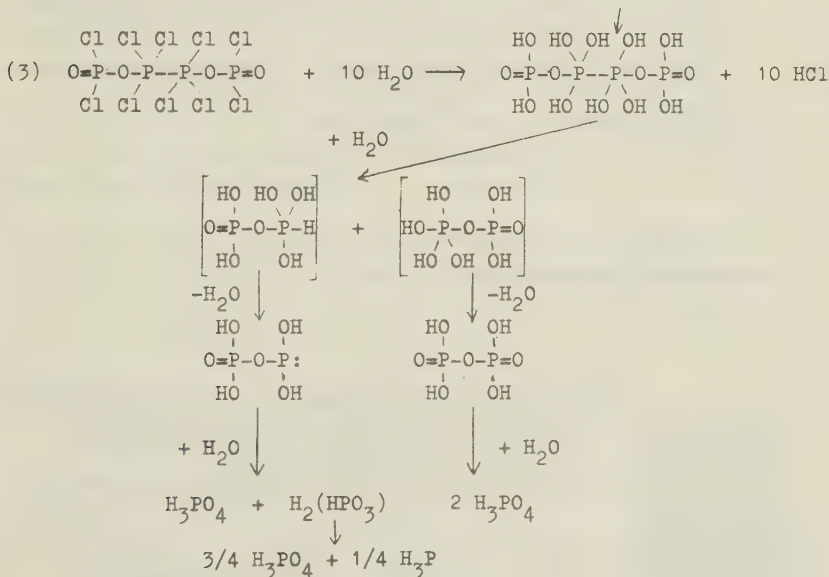
Bahn I: Diphosphat;
Bahn II: Hydrolyseprodukt;
Bahn III: Trimetaphosphat.

b) Laufmittel: sauer (II) (S. 92);

Bahn I: Testsubstanzen a) Monophosphat, b) Diphosphat, c) Triphosphat;
Bahn II: Hydrolyseprodukt;
Bahn III: d) Trimetaphosphat;
Bahn IV: c) Triphosphat.



Letzte Entscheidung über das Vorliegen oder Nichtvorliegen von Phosphor-Phosphor-Bindungen und damit auch über das Vorhandensein von Phosphor niedrigerer Oxydationsstufe bringen die Auswertungen von Raman- und Kernresonanzspektren (siehe Seite 51 ff). Vorwiegend kann mitgeteilt werden, daß eine P-P-Bindung im $P_4O_4Cl_{10}$ -Molekül ramanspektroskopisch bewiesen wird, und daß die kernmagnetische Resonanzuntersuchung⁽¹⁹⁾ auf ein Modell ABBA hindeutet. Diese Tatsache zusammen mit den analytischen und papierchromatographischen Hinweisen macht mit großer Wahrscheinlichkeit nachstehendes Hydrolysschema gültig:



Sowohl bei alkalischer als auch bei saurer Hydrolyse ist das Anion mit dem ursprünglichen Molekülskelett nicht nachzuweisen. Das gelingt erst bei vorsichtiger Hydrolyse in gesättigter Natriumbicarbonatlösung. Hier entsteht neben Monophosphat und Diphosphat bzw. der Diphosphorverbindung mit einem Phosphor der Oxydationsstufe 3 ein Anion, welches auf dem Papierchromatogramm (siehe Abb. 12) gleich dem Tetraphosphat wandert, wie man mit Hilfe der Positionskonstanten (P_K -Werte) der Testsubstanz und

des neuen Anions interpolieren kann (siehe Tabelle 7). Wie erwähnt ergibt der $\log P_k$ in Abhängigkeit zur Anzahl der Phosphoratome im kondensierten Molekül eine Gerade.

Tabelle 7

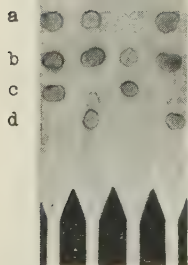
Zum Chromatogramm der Abb. 12: Hydrolyseprodukte von $P_4O_4Cl_{10}$ in Natriumbicarbonatlösung

Anion	Bahn I		Bahn II		Bahn III		Bahn IV		P_k Mwert	$\log P_k$
	R_f	P_k	R_f	P_k	R_f	P_k	R_f	P_k		
PO_4^{3-}	0,65	100	0,65	100	-	-	0,65	100	100,0	2,00
$P_2O_7^{4-}$	0,50	78	0,51	79	0,52	80	0,50	77	78,5	1,89
$P_3O_{10}^{5-}$	0,38	59	-	-	0,40	62	-	-	60,5	1,78
$P_4O_{13}^{6-}$	-	-	0,29	45	-	-	0,29	45	45	1,65
$P_4O_{14}^{10-}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

(Die Lösungsmittelfront wandert 25,3 cm)

Abb. 12: Chromatogramm der Hydrolyseprodukte von $P_4O_4Cl_{10}$ in Natriumbicarbonatlösung (Hydrolyse bei Raumtemperatur)

Laufmittel: sauer (II) (Zusammensetzung siehe Seite 92);



Bahn I: Testsubstanzen a) Monophosphat, b) Diphosphat, c) Triphosphat;

Bahn II: Hydrolysat von $P_4O_4Cl_{10}$ (sofort aufgetragen) d) Verbindung mit 4 P-Atomen;

Bahn III: Testsubstanzen b) und c)

Bahn IV: Hydrolysat von $P_4O_4Cl_{10}$ (1 Tag alt) d) Verbindung mit 4 P-Atomen

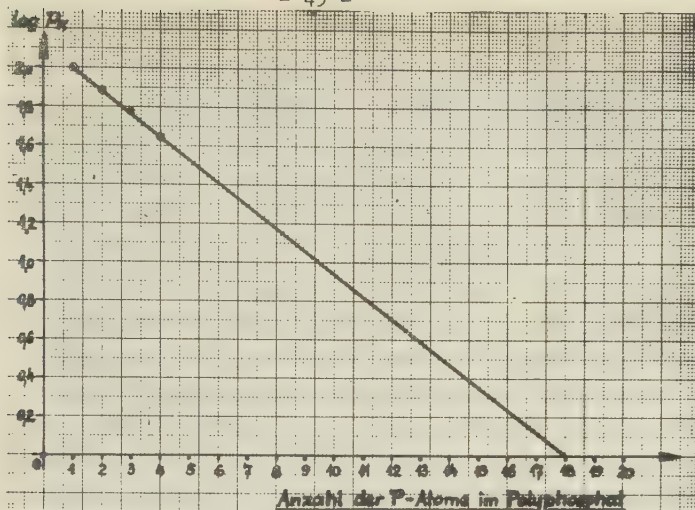


Abb. 13: Beweis, daß Verbindung d) in Chromatogramm Abb. 12 ein kettenförmiges Tetraphosphat ist

Der P_k -Wert des neuen Anions liegt auf der durch die Testsubstanzen festgelegten Geraden, und das Lot schneidet die Abszisse bei 4 P-Atomen. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um das dem $P_4O_4Cl_{10}$ entsprechende Anion $P_{4,14}^{10-}$.

Zum Abschluß noch einmal die erhaltenen Ergebnisse:

1. Vorsichtige alkalische, ja selbst saure Hydrolyse des $P_4O_4Cl_{10}$ führt zunächst nur zu Bruchstücken mit 2 Atomen Phosphor. Erst weitergehende Einwirkung läßt schließlich Monophosphat entstehen.
2. Die Substanz mit 2 Phosphoratomen ist wahrscheinlich nicht reines Diphosphat, sondern sie enthält noch ein unbekanntes kondensiertes Phosphat mit 2 Phosphoratomen, von denen eines der Oxydationsstufe 5 und das andere einer niederen Oxydationsstufe angehört.
3. Bei milder Hydrolyse in gesättigter Natriumbicarbonatlösung bleibt teilweise das Gerüst des $P_4O_4Cl_{10}$ unverändert.
4. Alles dies deutet auf ein symmetrisches Molekül mit der hier verwendeten Strukturformel I hin.

3) Die Alkoholyse des $P_4O_4Cl_{10}$ mit absolutem Äthanol

Da es mittels Hydrolyse nicht gelang, niederwertigen Phosphor genau zu identifizieren, soll das nun mit Hilfe von Alkoholyse versucht werden.

Tropft man in eine ätherische Lösung von absolutem Äthanol eine ätherische Lösung von Diphosphoryldiphosphordekachlorid $P_4O_4Cl_{10}$, so tritt Reaktion ein und man kann nach Abdampfen des Lösungsmittels ein gelbliches dickes Öl erhalten, welches aus einem Gemisch von teilweise chlorhaltigen Phosphorsäureestern besteht. Beim Versuch, es im Vakuum (10 Torr) zu destillieren, wird es bei einer Ölbadtemperatur von $130^{\circ}C$ unter Aufschäumen und Abgabe von Äthylchlorid fest. Die chlorhaltigen Ester kondensieren zu polymeren Produkten, die auf Grund der Analysenergebnisse wohl noch untereinander vernetzte Ketten enthalten.

Die feste Substanz ist in Wasser löslich (beim Kochen löst sie sich sehr schnell). Diese Lösung reagiert stark sauer. Wie es bei solchen Polyphosphorsäureestern üblich ist, werden die P-O-P-Brücken hydrolysiert. Infolge der raschen Kondensation sind hier ebenfalls keine identifizierbaren Esterprodukte mit niederwertigem Phosphor und kleiner Kettenlänge zu gewinnen. Die entstandenen Polyester sind in Äther unlöslich.

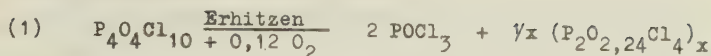
4) Die thermische Zersetzung von $P_4O_4Cl_{10}$ bei Normaldruck

Erhitzt man Diphosphoryldiphosphordekachlorid vorsichtig unter Fächeln mit der leuchtenden Flamme des Bunsenbrenners, so findet eine Zersetzung bzw. Spaltung statt. Es destilliert eine farblose Flüssigkeit im Siedebereich 105 bis $115^{\circ}C$ über, als Rückstand hinterbleibt ein dunkles gallertartiges Produkt. Die farblose Flüssigkeit erkennt man nach Rektifikation an ihren Eigenschaften als Phosphoroxychlorid.

Verfolgt man die Zersetzung quantitativ, so stellt man fest, daß aus 1 Mol Dekachlorid etwa 2 Mol Phosphoroxychlorid und polymere feste Anteile entstehen. In der polymeren Substanz ergibt sich ein Atomverhältnis

$$P : O : Cl = 1 : 1,12 : 1,95 = 2 : 2,24 : 3,90.$$

Die Zersetzungsgleichung lautet:



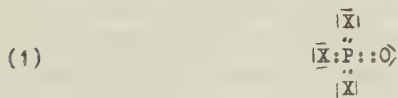
Wahrscheinlich erfolgt, wie sich aus den Analysendaten ergibt, bei der Destillation unter Mitwirkung von Luftsauerstoff eine teilweise Oxydation des P^4 zu P^5 . Vernetzungen sind bei dem kondensierten Material anzunehmen.

Da Diphosphoryldiphosphordekachlorid bei Normaldruck nur unter Spaltung destillierbar ist, konnte diese Substanz erklärlicherweise von Geuther und Michaelis⁽²⁾ nicht isoliert werden. Neue entscheidende Hinweise zur $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ -Konstitution sind aus der Zersetzungsreaktion nicht zu gewinnen. Aus den Versuchen geht lediglich hervor, daß vermutlich die zwei Phosphorylgruppen den beiden endständigen Phosphoratomen zukommen.

5) Molekülspektroskopische Untersuchungen

Während der bisherigen Experimente konnten wir lediglich beweisen, daß Diphosphoryldiphosphordekachlorid ein symmetrisch gebautes kettenförmiges Molekül mit wahrscheinlich einer Phosphor-Phosphor-Bindung ist. Genauere Auskunft über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse sollen infrarot- und ramanspektroskopische Untersuchungen geben.

Von den Oxyhalogeniden der Phosphorsäuren sind bisher nur die der Monophosphorsäure molekülspektroskopisch untersucht worden. Entgegen der bisherigen aus der Lewis'schen Oktett-Theorie entwickelten Schreibweise $\text{O}=\text{P}(\text{OH})_2$ mit semipolarer Bindung, beweisen neuere Arbeiten⁽¹⁰⁾, daß der Bindungsgrad des Sauerstoffs an Phosphor in der Phosphorylgruppe etwa 2 ist. Es liegen zweifellos Doppelbindungen vor, denn echte semipolare Verknüpfungen haben immer den Bindungsgrad einer Einfachbindung. Hier ist also ein Elektronendefizit vorhanden und man formuliert:



Nach Ausführungen von H. Siebert⁽¹⁰⁾ wird in der dritten Periode des Systems der Elemente das Dodezett angestrebt und beim Schwefel der Oxydationsstufe 6 erreicht. Auch hier gilt nicht die Oktett-Theorie, und es sind z. B. beim SO_3 und SO_2Cl_2 keine semipolaren Bindungen vorhanden. Da der Phosphor nur ein Dezett erreichen kann, herrscht Elektronenmangel. Ein Elektronendefizit bewirkt jedoch, wie bei den reinen Halogeniden eine Verstärkung der P-Halogen-Bindung. Im POF_3 ist dementsprechend auch der Bindungsgrad P-F stärker als 1, nämlich 1,36. Die Bindungsgrade und die theoretischen Kraftkonstanten für Einfachbindungen lassen sich nach Formeln von H. Siebert⁽²⁹⁾, in speziellen Fällen nach J. Goubeau⁽³⁰⁾ berechnen.

Das Diphosphoryldiphosphordekachloridmolekül $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ hat 18 Atome. Nach dem gegenwärtigen Stand der Molekülspektroskopie ist es natürlich nicht möglich, alle auftretenden Frequenzen den einzelnen Molekelschwingungen zuzuordnen oder die Kraftkonstanten und Atomabstände der einzelnen Bindungen zu berechnen. Doch können allein aus dem Vorhandensein einzelner Frequenzen bereits sehr wesentliche Rückschlüsse auf die Konstitution der Molekel gezogen werden. So wird man die Frequenzen der Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindung (Phosphorylgruppe) und die der Phosphor-Chlor-Bindungen mit Sicherheit zu erwarten haben. Ein Vergleich mit dem Phosphoroxychlorid und dem ebenfalls noch nicht spektroskopisch untersuchten Pyrophosphorylchlorid $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ soll dazu den Beweis erbringen. Schließlich ist auch auf das Vorhandensein von Phosphor-Phosphor-Bindungen zu testen.

Bei der Untersuchung der Veresterungsprodukte gilt ähnliches. Hier muß man zusätzlich P-O-R, C-OP und P-OC-Gruppenfrequenzen beachten.

a) Vergleich der IR-Spektren von Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekachlorid

In den Infrarot-Spektren von Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekachlorid erkennt man bei den drei Stoffen sofort übereinstimmende starke Absorptionsmaxima um etwa $7,6\ \mu \hat{=} 1300\ \text{cm}^{-1}$ und zwischen $16\ \text{bis}\ 17\ \mu \hat{=} 625\ \text{bis}$

590 cm^{-1} (siehe Tabelle 8 und Abb. 14, 15 und 16). Die Wellenzahlen (hier mit Frequenzen bezeichnet) um 1300 cm^{-1} sind nach der Erfahrung⁽¹⁰⁾ den P=O-Doppelbindungsvalenzschwingungen der Phosphorylgruppe zuzuordnen, und im Bereich 625 bis 590 cm^{-1} liegen die Werte, die den P-Cl-Valenzschwingungen entsprechen. Im Spektrum des Pyrophosphorylchlorids ist außerdem noch um 10,4 $\mu \approx 960 \text{ cm}^{-1}$ ein starkes und bei 14 $\mu \approx 714 \text{ cm}^{-1}$ ein schwächeres Absorptionsmaximum zu sehen. Da sich das Pyrophosphorylchlorid nur um das Bauelement der P-O-P-Brücke vom Phosphoroxychlorid unterscheidet, darf man diese Frequenzen dem Einfluß der P-O-P-Brücke zuschreiben. Die Frequenzen um 960 cm^{-1} liegen in dem Bereich, den Bergmann und Mitarbeiter⁽²⁴⁾ bei ihren infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Pyrophosphorsäureester den P-O-P-Schwingungen zugeordnet haben. Da in unserem Falle keine störenden Esterfrequenzen in der Nähe liegen, besteht für diese Zuordnung nunmehr kein Zweifel mehr. Beim Diphosphoryldiphosphordekachlorid sind ebenfalls P-O-P-Brücken zu erwarten. Hier erscheinen die Frequenzen um 960 cm^{-1} nicht, dagegen ist der andere P-O-P-Bereich mit 768 cm^{-1} vertreten. Er deckt sich mit den in diesem Bereich erscheinenden P-O-P-Ramenfrequenzen.

Tabelle 8

Die IR-Spektren von POCl_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ gelöst in Cyclohexan. [Verwendetes Gerät: Infrarotspektrophotometer Nr. 033, Ernst Leitz G.m.b.H., Wetzlar; (λ = Wellenlänge, ω = Wellenzahlen bzw. IR-Frequenzen)].

POCl_3		$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$		$\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$		Zuordnungen
λ in μ	ω in cm^{-1}	λ in μ	ω in cm^{-1}	λ in μ	ω in cm^{-1}	
7,650	1307	7,575	1320	7,626	1311	P=O-Valenzschwingung ⁽¹⁰⁾
7,975	1254	8,000	1250	7,925	1262	
8,600	1162			8,425	1187	
(9,950)	(1005)			9,900	1010	
		10,350	966			Der P-O-P-Brücke zugehörig
		10,525	950			
11,100	901	11,150	897	11,125	899	
11,950	837			11,700	855	Der P-O-P-Brücke zugehörig
		14,000	714	13,025	768	
		15,925	628	16,700	599	
17,050	587			17,450	573	P-Cl-Valenzschwingung ⁽¹⁰⁾

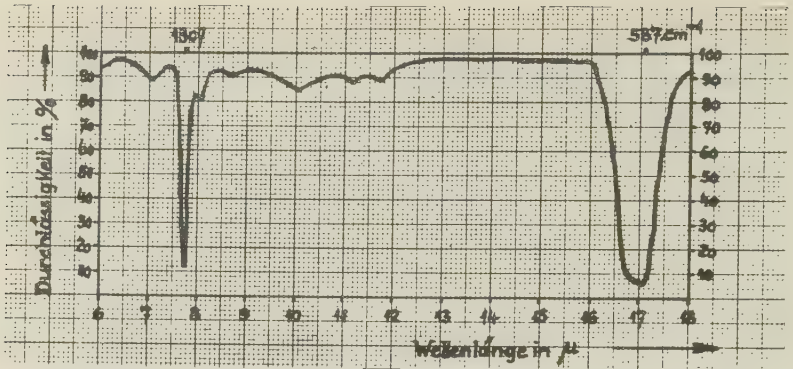


Abb. 14: IR-Spektrum des Phosphoroxychlorids

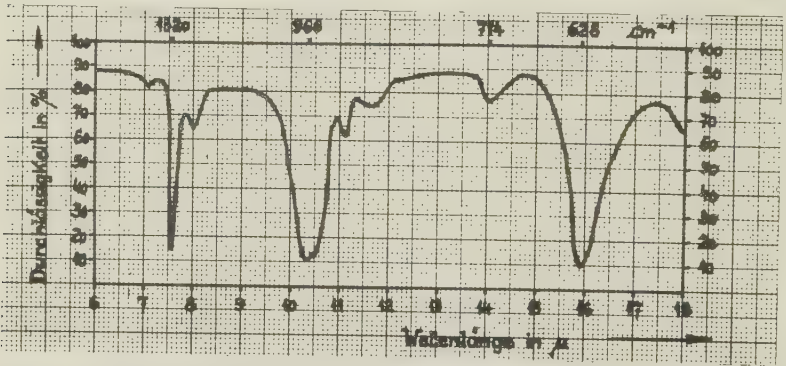


Abb. 15: IR-Spektrum des Pyrophosphorylchlorids

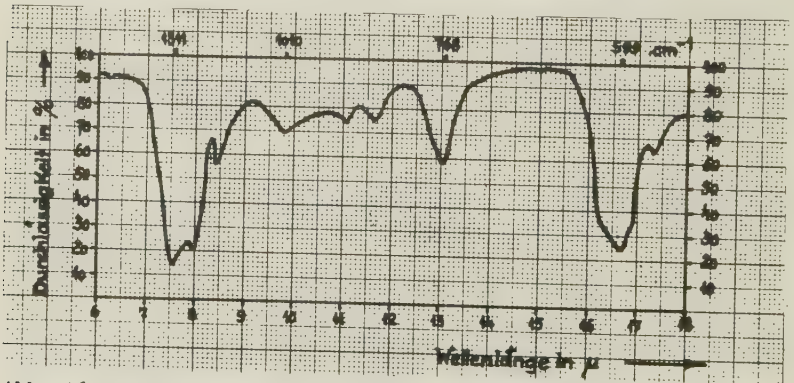
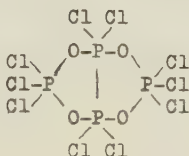


Abb. 16: IR-Spektrum des Diphosphoryldiphosphordekachlorids

Aus der vergleichenden Betrachtung der IR-Spektren von Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekachlorid ist zu folgern, daß bei allen drei Molekülen Phosphor-Sauerstoff-Doppelbindungen (Phosphorylgruppen) neben den Phosphor-Chlor-Einfachbindungen sicher auftreten und daß eine Formulierung mit semipolarer Phosphor-Sauerstoff-Bindung ($P \rightarrow O$) falsch ist. Der Beweis der $O=P$ -Gruppenschwingung im $P_4O_4Cl_{10}$ -Molekül macht die von M. Becke-Goehring⁽¹²⁾ vorgeschlagene Ringformel



hinfällig.

Der beim Diphosphoryldiphosphordekachlorid als möglich erwarteten Phosphor-Phosphor-Bindung dürften Frequenzen zukommen, die nach Erfahrungen von M. Baudler⁽²⁵⁾⁽³¹⁾ wesentlich tiefer liegen, als daß sie mit dem verwendeten IR-Spektrographen aufgefunden werden könnten. Es empfiehlt sich daher ramanspektroskopische Untersuchungen vorzunehmen.

b) Vergleich der Ramanspektren von Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekachlorid

Betrachtet man die Ramanspektren^{x)} der drei Verbindungen, so erkennt man erwartungsgemäß, insbesondere bei den Spektren von Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekachlorid, eine gewisse Ähnlichkeit (siehe Tabelle 9 und Abb. 17).

x) Die Ramanspektren wurden freundlicherweise von Fräulein Dr. M. Baudler, Köln, aufgenommen. Hierfür und für einige Diskussionen der Spektren möchte ich Fräulein Baudler auch an dieser Stelle bestens danken.

Tabelle 9

Die Ramanspektren von POCl_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$. (W = Ramanfrequenzen; I = geschätzte Intensitäten; b = breit; d = diffus.)

$\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$		$\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$		POCl_3	
W in cm^{-1}	I	W in cm^{-1}	I	W in cm^{-1}	I
		96	3 b		
<u>160</u>	<u>10</u>	159	7		
181	6	169	8		
203	6	192	7	191	8
217	4	210	3		
232	6	237	3		
		246	5		
260	6				
268	7	267	1	268	6
301	7	296	3		
316	3 b	320	3		
		341	8	337	7
		355	3		
389	7				
404	8	407	3		
		426	10		
458	9				
476	8	487	3	486	10
510	3	506	9		
532	5	531	2		
		559	7		
568	4				
601	3 b	605	4	582	4 b
619	3 b	626	3 d		
		713	3		
782	3 b				
1268	6				
1328	2 d	1314	9 b	1292	5

Die Frequenzen um 1260 bis 1320 cm^{-1} sind nach der Erfahrung⁽¹⁰⁾⁽²³⁾ in allen Substanzen der Phosphorylgruppe ($\text{O}=\text{P}^{\leftarrow}$) zuzuordnen. Die Linie 713 cm^{-1} ($\text{IR} = 714 \text{ cm}^{-1}$) beim Pyrophosphorylchlorid entspricht der P-O-P-Brücke. Das Starke Maximum im IR-Spektrum des Pyrophosphorylchlorids bei $10,35 \mu = 966 \text{ cm}^{-1}$, welches mit Sicherheit den Schwingungen der P-O-P-Brücke zugeschrieben wird (siehe Seite 49), gibt es als analoge Ramanfrequenz nicht. Auch

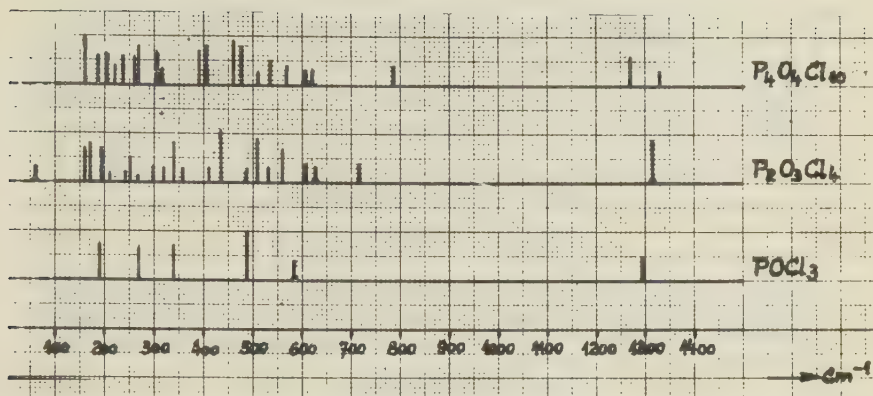
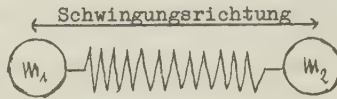


Abb. 17: Strichdiagramme der Ramanfrequenzen von POCl_3 , $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$

bei den Ramanspektren der Pyrophosphorsäureester⁽³²⁾ treten diese Frequenzen im Gegensatz zu den IR-Spektren⁽²⁴⁾ nicht auf. In den Bereich von 570 bis 625 cm^{-1} fallen die P-Cl-Valenzschwingungen, die bei allen drei Chloriden zu beobachten sind.

Als intensivste Linie aller Spektren fällt die bei 160 cm^{-1} beobachtete des Diphosphoryldiphosphordekachlorids auf. Die in diesem Gebiet auftretenden Linien schwächerer Intensität können mit Deformationsschwingungen der Winkel Cl-P-Cl und O-P-Cl im Zusammenhang stehen. Dies gilt beispielsweise für die Linien 159 und 169 cm^{-1} des Pyrophosphorylchlorids. Im Falle der Linie 160 cm^{-1} des Diphosphoryldiphosphordekachlorids macht insbesondere die große Intensität eine Deutung im genannten Sinne unwahrscheinlich. Es wird vielmehr angenommen, daß es sich um eine Phosphor-Phosphor-Pulsationsfrequenz handelt. Dies bedeutet eine Molekelschwingung, bei der sich die beiden $\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ -Gruppen, des als symmetrisch erkannten Moleküls, als Ganze gegeneinander bewegen. Die Vermutung, daß eine Phosphor-Phosphor-Frequenz vorliegt, wird durch das Ergebnis einer vereinfachten Modellrechnung noch wesentlich gestützt.

Betrachtet man die beiden $P_2O_2Cl_5$ -Gruppen als einheitlich in richtung der Phosphor-Phosphor-Bindung schwingende Massen, so kann das Molekül mechanisch mit dem hier wiedergegebenen Zweimassenmodell verglichen werden, in dem die beiden Massen m_1 und m_2 durch eine mehr oder minder starke Spiralfeder verbunden sind:



Nimmt man an, es handele sich um eine harmonische Schwingung, so gilt in einem derartigen Zweimassensystem die aus der Mechanik bekannte Beziehung:

$$(1) \quad 2\pi w = \sqrt{f(\gamma_{m_1} + \gamma_{m_2})},$$

wobei w die Schwingungsfrequenz pro Sekunde, m_1 bzw. m_2 die Massen (in unserem Fall $m_1 = m_2$) und f die elastische Federkraft bedeutet.

Zur Berechnung der Federkraft einer Atombindung (Kraftkonstanten), braucht man nur in Gleichung (1), die aus der Ramanlinie oder Infrarotbande gefundene Schwingungsfrequenz pro Sekunde ($w = \omega \cdot 3 \cdot 10^{10}$) und die jeweiligen Atommassen (Quotient aus Atomgewicht bzw. Atomgruppengewicht A und der Loschmidt'schen Zahl) einzusetzen. Man erhält durch Umformung der Gleichung (1) ⁽³³⁾:

$$(2) \quad f = \frac{4\pi^2 w^2}{\gamma_{m_1} + \gamma_{m_2}} = \frac{4\pi^2 (\omega \cdot 3 \cdot 10^{10})^2}{(\gamma_{A_1} + \gamma_{A_2}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = \frac{\omega^2}{\gamma_{A_1} + \gamma_{A_2}} 5,85 \cdot 10^{-2} \frac{D}{cm}$$

oder nach ω aufgelöst

$$(3) \quad \omega = \sqrt{\frac{f(\gamma_{A_1} + \gamma_{A_2})}{5,85 \cdot 10^{-2}}} \text{ cm}^{-1}$$

Setzt man für $A_1 = A_2$ das Formelgewicht der $P_2O_2Cl_5$ -Gruppe 271,25 und für f den Wert der bekannten Kraftkonstanten der Phosphor-Phosphor-Bindung aus dem Diphosphin P_2H_4 $1,85 \cdot 10^5 \text{ Dyn cm}^{-1}$ (31b) in Gleichung (3) ein, dann errechnet sich eine Phosphor-Phosphor-Frequenz von 153 cm^{-1} . Dieses Ergebnis steht mit dem gemessenen Wert von 160 cm^{-1} in sehr befriedigender Übereinstimmung, wenn

man das zur Berechnung benützte einfache Modell berücksichtigt. Außerdem muß man beachten, daß nach allgemeiner Erfahrung die Werte der Kraftkonstanten und damit auch die Zahlenwerte der Frequenzen zunehmen, wenn an den miteinander verbundenen Atomen keine freien Elektronenpaare vorhanden sind. Dies ist aber beim Diphosphoryldiphosphordekachlorid mit fünfbindigen Phosphor-
atomen gegenüber dem Diphosphin mit dreibindigen Phosphoratomen der Fall.

Verwendet man den Wert $\omega = 160 \text{ cm}^{-1}$ in der Gleichung (2), so ergibt sich für die Kraftkonstante der Phosphor-Phosphor-Bindung im Diphosphoryldiphosphordekachlorid:

$$f_{\text{P-P}} = \underline{2,03 \cdot 10^5 \text{ Dyn cm}^{-1}}$$

oder, da in der Literatur die Werte oft in Millidyn pro Angströmeinheiten angegeben werden,

$$f_{\text{P-P}} = \underline{2,03 \text{ mdyn \AA}^{-1}}.$$

Dieser Wert, das sei nochmals betont, entspricht einer vereinfachten Modellrechnung. In Wirklichkeit sind die Bewegungen der beiden $\text{P}_2\text{O}_2\text{Cl}_5$ -Gruppen natürlich mit den übrigen Schwingungen innerhalb des Moleküls gekoppelt, so daß die wahre Kraftkonstante davon etwas abweichen wird. Für die Berechnung der Stärke der Verknüpfung reicht der Wert jedoch aus. Auf jeden Fall macht das Vorhandensein der Ramanlinie bei 160 cm^{-1} eine Phosphor-Phosphor-Bindung im Diphosphoryldiphosphordekachloridmolekül sehr wahrscheinlich.

H. Siebert⁽²⁹⁾ erkannte, daß man den Bindungsgrad mit ausreichender Genauigkeit, auch ohne Kenntnis der jeweiligen Kernabstände, direkt aus den Kraftkonstanten bestimmen kann. Trägt man nämlich das Verhältnis f_n/f_1 (f_n = aus spektroskopischen Daten experimentell ermittelte Kraftkonstante; f_1 = theoretische Kraftkonstante der Einfachbindung) der verschiedensten Beispiele graphisch gegen den Bindungsgrad N auf, so liegen die Punkte ziemlich genau auf einer Geraden, die sich durch die Gleichung:

$$(4) \quad N = 0,69 \cdot f_n/f_1 + 0,37$$

darstellen läßt. Sie gilt genau nur für Bindungsgrade $N > 1,5$. Für Bindungsgrade $< 1,5$ verwendet man mit ausreichender Näherung die Beziehung:

$$(5) \quad N = f_n / f_1.$$

Die Berechnung der theoretischen Kraftkonstanten für die Einfachbindungen f_1 erfolgt nach der Siebert'schen Produktregel^(10a, 29):

$$(6) \quad f_1(x-y) = 7,20 \cdot \frac{Z_x \cdot Z_y}{n_x^3 \cdot n_y^3} \text{ m dyn} \cdot \text{Å}^{-1}.$$

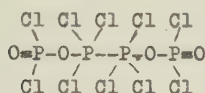
In dieser Formel bedeuten Z die Ordnungszahlen der verknüpften Atome x bzw. y und n deren Hauptquantenzahlen. Obige Gleichung wurde auf Grund der Erkenntnis entwickelt, daß Proportionalität zwischen der Kraftkonstanten und der Zahl der Außenelektronen bzw. der Ordnungszahl besteht. H. Siebert benutzte bei seinen Untersuchungen vor allem Methylverbindungen aus allen Bereichen des periodischen Systems, weil diese der ideale Typ für kovalente Einfachbindungen sind. Für die Hydride, bei denen nur Einfachbindungen vorliegen können, zeigte bereits K.W.F. Kohlrausch⁽³⁴⁾, daß eine recht einfache Beziehung zwischen der Gruppennummer im periodischen System und der Kraftkonstanten besteht. Betrachtet man nun solch eine Zusammenstellung der Kraftkonstanten der Hydride oder Methylverbindungen, so wird ein Charakteristikum dieser Größe besonders deutlich, nämlich die Unabhängigkeit von der Polarität der Bindung. Diese wechselt beim Übergang von CH_3F zum $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ ihr Vorzeichen ($\overset{+}{\text{F}}-\overset{-}{\text{C}}$, $\overset{+}{\text{B}}-\overset{-}{\text{C}}$), ohne daß sich dies in einem Knickpunkt bemerkbar macht, weil in erster Näherung die Kraftkonstante wohl nur durch den kovalenten Bindungsanteil bedingt ist.

Benützt man die Gleichung (6) zur Errechnung der theoretischen Kraftkonstanten $f_1(\text{P-P})$ und die Gleichung (5) zur Bestimmung des Bindungsgrades $N_{(\text{P-P})}$, so ergibt sich in unserem Fall, da der Phosphor die Ordnungszahl 15 und die Hauptquantenzahl 3 hat:

$$f_1(\text{P-P}) = \underline{\underline{2,22 \text{ m dyn Å}^{-1}}} \text{ bzw. } N_{(\text{P-P})} = f_n / f_1 = 2,03 / 2,22 = \underline{\underline{0,91}}$$

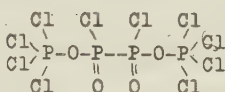
Das ist der Wert einer leicht geschwächten Einfachbindung, er entspricht auch dem chemischen Verhalten des Moleküls.

$P_4O_4Cl_{10}$ hat also zweifelsohne folgende Konstitution:



I

bzw.



II

Es wird daher der schon dauernd erwähnte Name "Diphosphoryldiphosphordekachlorid" für diese Verbindung vorgeschlagen, weil er beiden möglichen Strukturen entspricht. Die bisher gebrauchte Bezeichnung Tetraphosphoryldekachlorid deutet dagegen auf ein Molekül mit 4 Phosphorylgruppen.

Auch die kernmagnetische Resonanzuntersuchung⁽¹⁹⁾ (siehe auch Fußnote Seite 30) zeigt das typische Spektrum eines Molekelmodells ABBA und stützt unsere Strukturbeweise von dieser Seite (siehe Abb. 18).

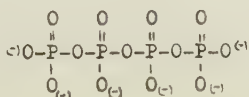


Abb. 18: Kernmagnetisches Resonanzspektrum von $P_4O_4Cl_{10}$

Die chemischen Abweichungen für die vier Maxima betragen:

A + 13 Hertz, B + 30 Hertz, C + 224 Hertz, D + 241 Hertz

Das Spektrum hat das gleiche Aussehen wie das eines Tetraphosphates



mit je zwei gleichen End- bzw. Mittelgruppen. Die Formelbilder für $P_4O_4Cl_{10}$ auf Seite 57 enthalten ebenfalls je zwei gleiche End- bzw. Mittelgruppen.

Sowohl die IR- und Raman-Spektren als auch das kernmagnetische Resonanzspektrum zeigen sehr deutlich, daß im Molekül des $P_4O_4Cl_{10}$ eine P-P-Bindung, P-Cl-Einfachbindungen und P=O-Gruppen vorhanden sein müssen. Daß P-O-P-Brücken auftreten ist ebenfalls anzunehmen. Es ist nur noch keine Entscheidung darüber möglich, welche der beiden Formeln I oder II auf Seite 57 die gültigere ist. Aus dem chemischen Verhalten, insbesondere der thermischen Spaltung (siehe Seite 46) folgt, daß I größere Wahrscheinlichkeit besitzt. Danach ist also $P_4O_4Cl_{10}$ ein Molekül mit 2 Phosphorylgruppen ($\text{P}=\text{O}$), 2 P-O-P-Brücken, 1 P-P-Bindung und 10 P-Cl-Bindungen. 2 Phosphoratome gehören der Oxydationsstufe 5, 2 der Oxydationsstufe 4 an und je 2 Phosphoratome sind 5- bzw. 4-bindig. Es ist die erste Verbindung mit 2 fünfbindigen Phosphoratomen, bisher gab es nur solche mit einem fünfbindigen Atom, wie Phosphorptafluorid PF_5 und Phosphorpentaphenyl $P(C_6H_5)_5$.

c) Die Infrarot- und Ramanspektren der Veresterungsprodukte von Diphosphoryldiphosphordekachlorid

Schon die einfachsten Phosphorsäureester zeigen verhältnismäßig linienreiche Spektren. Es ist demnach auf eine gestörte Symmetrie des Molekülskelettes zu schließen und von vornherein zu erwarten, daß die Ergebnisse sich im wesentlichen auf qualitative Beziehungen zwischen einzelnen spektralen Eigenschaften und bestimmten Bauelementen innerhalb der Moleküle beschränken. Nach Arbeiten von M. Baudler⁽²³⁾ darf man bei Phosphorsäureestern neben den C-H-Valenzfrequenzen 2700 bis 3200 cm^{-1} und den C-H-Deformationsfrequenzen im Gebiet von 1250 bis etwa 1500 cm^{-1} noch folgende Gruppenfrequenzen des Molekülgerüsts erwarten:

Tabelle 10

Gruppenfrequenzen in cm^{-1} nach M. Baudler⁽²³⁾

Gruppe	Ramanspektrum	Infrarotspektrum
P-H	2425 - 2450	2350 - 2440
P=O	1250 - 1310	1170 - 1310
C-OP	950 - 1070	970 - 1000, 1030 - 1090
P-OC	720 - 790	760 - 795
P-Cl	450 - 580	430 - 585
P-Br	370 - 410	-
$\angle$ HPO	970 - 1000	-
$\angle$ OPO	360 - 560	-
$\angle$ ClPCl	390 - 430	-
P-O-CH ₃	-	1190
P-O-C ₂ H ₅	800 - 815	1160 - 1170
=P<OCH ₃	820 - 850	-

(P-Cl Valenzschwingungen bei P^{+3} 450 - 510 cm^{-1} ; bei P^{+5} 550 - 580 cm^{-1} ; $\angle$ OPO 520 - 560 cm^{-1} nur bei Auftreten einer $\text{P}=\text{O}$ Bindung.)

Die in der Tabelle 10 aufgezeigten Werte sind an Estern der Monophosphorsäure ermittelt worden. Bei kondensierten Estern dürften für manche Bauelemente kleine Verschiebungen der Frequenzzahlen auftreten. Bei IR-Spektren liegen nach Untersuchungen von Bergmann und Mitarbeitern⁽²⁴⁾ sowie eigenen Untersuchungen am $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ (siehe Seite 49) die Schwingungen der P-O-P-Brücke von 930 - 970 cm^{-1} .

Nimmt man die Molekülspektren der Ester, entstanden aus Diphosphoryldiphosphordekachlorid mit Natriumäthylat und Spaltung durch Destillation, auf, so bestätigt sich das Gesagte (siehe Tabelle 11, 12, 13 und Abb. 19, 20, 21, 22, 23).

Tabelle 11

Vergleich der IR-Spektren der Destillationsprodukte von $P_4O_4(OC_2H_5)$

(ω = Wellenzahl bzw. IR-Frequenz in cm^{-1} , abgelesen als Absorptionsmaxima; λ = Wellenlänge in μ); IR-Spektrophotometer Modell 21 von Perkin-Elmer, Überlingen.

OP(OC ₂ H ₅) ₃		Estergemisch Kp ₁₀ ⁻³ = 98°C		Estergemisch Kp ₁₀ ⁻³ = 134°C		Zuordnungen
ω in cm^{-1}	λ in μ	ω in cm^{-1}	in	ω in cm^{-1}	λ in μ	
		670	14,925			
				700	14,285	
				738	13,550	
748	13,369	745	13,423			P-OC
		782	12,773	787	12,706	
815	12,269	(810)	(12,346)			
		860	11,628			
		965	10,362	972	10,288	P-O-P-Brücke
980	10,204					
1040	9,615	1038	9,634	1042	9,596	C-OP
1105	9,050	1102	9,074	1102	9,074	
1175	8,510	1170	8,547	1175	8,510	-P-O-C ₂ H ₅
		1230	8,211			
1277	7,831	1270	7,874			
				1298	7,704	P=O
		1330	7,519	1328	7,530	
1378	7,257	1382	7,236	1375	7,273	
1403	7,128	1398	7,153	1395	7,168	C-H-Deformation
1455	6,873	1450	6,896	1452	6,887	
1488	6,720	1484	6,738	1482	6,748	
		1630	6,135			
		1665	6,006			
2980	3,356	2970	3,367	2965	3,372	C-H Valenz

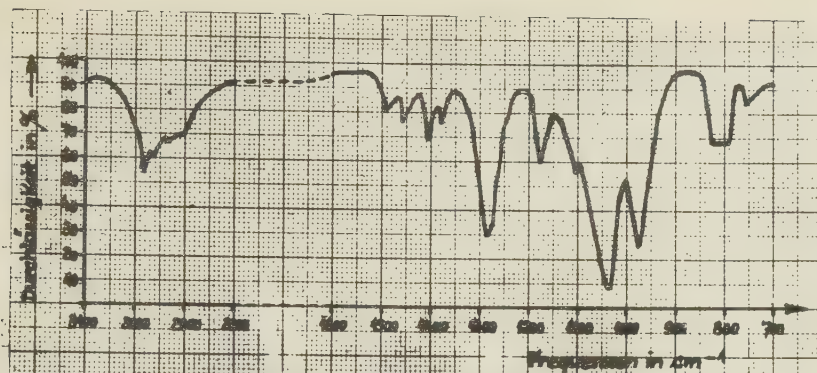


Abb. 19: IR-Spektrum von Phosphorsäuretriäthylester

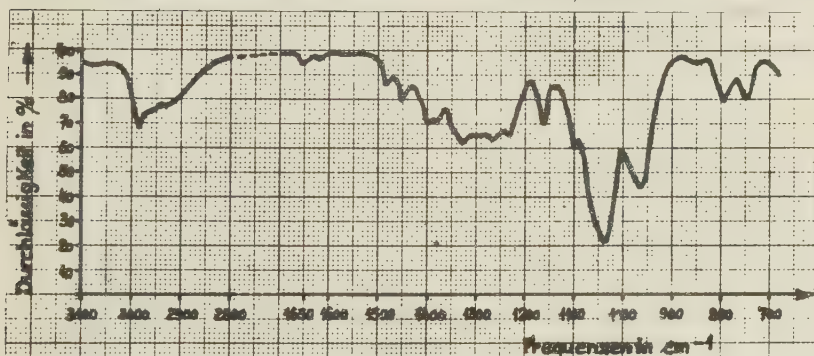


Abb. 20: IR-Spektrum des Estergemisches vom Kp. $10^{-3} = 98^{\circ}\text{C}$

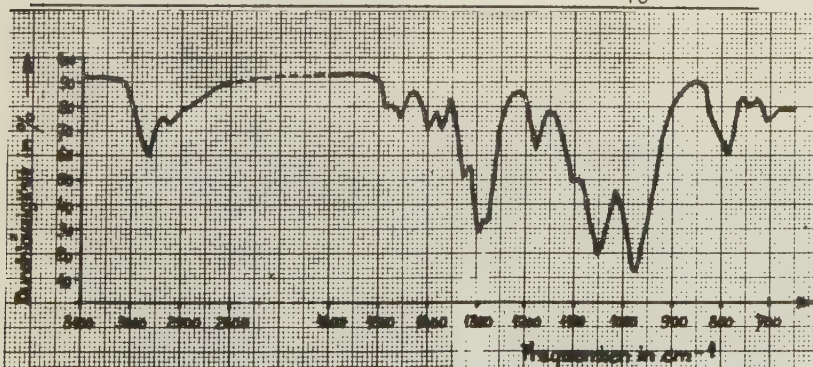


Abb. 21: IR-Spektrum des Estergemisches vom Kp. $10^{-3} = 134^{\circ}\text{C}$

Tabelle 12

Vergleich der Ramanspektren der Destillationsspaltprodukte von $P_4O_4(OC_2H_5)_{10}$. (ω = Ramanfrequenzen; I = geschätzte Intensitäten, b = breit, d = diffus.)

OP(OC ₂ H ₅) ₃		Estergemisch Kp ₁₀ ⁻³ = 98°C		Estergemisch Kp ₁₀ ⁻³ = 134°C		Zuordnungen
in cm ⁻¹	I	in cm ⁻¹	I	in cm ⁻¹	I	
287	0	230	3	Substanz zersetzt sich bei Hg-Licht- Bestrahlung photochemisch (keine deutb. Spektren)		X OPO
328	4 d	285	2 d			
463	1	330	3			
514	1					
		671	5 b			P-OC u. P-O-P
734	8					
		742	1 b			
		790	3			
809	5 b	810	4			P-O-C ₂ H ₅
		864	2			
911	0					
948	3 d	941	2 d			
		980	2			X HPO
1033	5 b	1033	4			
1080	3					
1102	8	1101	8			C-OP u. P-O-P
		1236	1 b			
		1259	1			
1283	6 b	1286	4			
1370	2	1365	1			X P=O
1397	3	1394	2			
		1432	7			
1453	8	1456	8			
1484	4	1482	4			C-H Deformation
2727	2					
2877	5					
2904	5					
		2931	5			C-H Valenz
2942	10					
2985	9	2975	5			

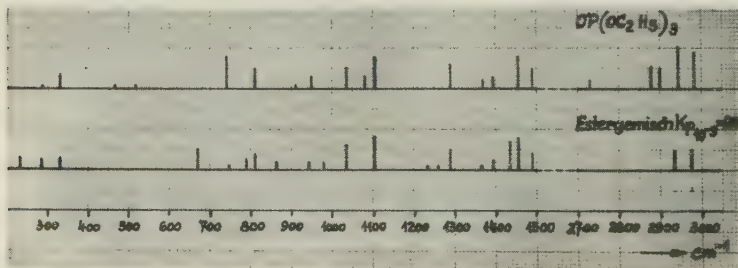


Abb. 22: Strichdiagramm der Ramanfrequenzen der Destillationsspaltprodukte von $P_4O_4(OC_2H_5)_{10}$

Tabelle 13

Vergleich des IR- und Ramanspektrums von $P_2O_2(OC_6H_5)_5$. [(w = IR- bzw. Ramanfrequenzen; I = geschätzte Intensitäten, b = breit, d = diffus) Infrarot-Spektrophotometer Nr. 033, Ernst Leitz G.m.b.H., Wetzlar.]

IR-Spektrum von $P_2O_2(OC_6H_5)_5$			Ramanspektrum von $P_2O_2(OC_6H_5)_5$		
in	in cm^{-1}	Zuordnung	in cm^{-1}	I	Zuordnung
2,975	3361	C-H Valenz aromat. System	3064	2	C-H Valenz
3,025	3306				
3,325	3008				
3,350	2985	P-H ?	1592 1535	4 0	C-H Deformation
4,300	2326				
6,300	1587				
6,675	1498	C-H Deformation	1264 1226	1 2	P=O Valenz
6,875	1455				
7,420	1348				
7,750	1285	P=O Valenz	1160	2	P=O Valenz
7,900	1266				
8,200	1220				
8,350	1198	C-OP	1026 1005	2 5	C-OP u. P-O-P
8,600	1163				
9,370	1067				
9,750	1026	P-O-P-Brücke	829	0	P-O-P u. P-O-P
9,850	1015				
10,280	972				
10,735	932	P-OC u. P-O-P	766	0	P-OC u. P-O-P
10,925	915				
11,990	834				
12,150	823	P-OC u. P-O-P	677 615	2 2	P-OC u. P-O-P
12,940	773				
13,025	768				
13,225	756	P-OC u. P-O-P	225 177	3 b 2	P-OC u. P-O-P
14,440	693				
16,140	620				
16,750	597	P-OC u. P-O-P	225 177	3 b 2	P-OC u. P-O-P
16,950	590				
17,320	577				
18,380	550	P-OC u. P-O-P	225 177	3 b 2	P-OC u. P-O-P
19,650	509				
20,100	497				
20,550	487				

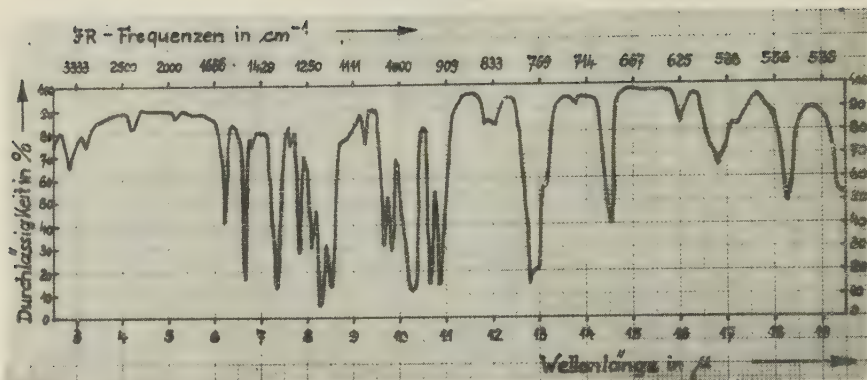


Abb. 23: IR-Spektrum von $P_2O_2(OC_6H_5)_5$ gelöst in Cyclohexan

Bei der Auswertung der Spektren ergibt sich, daß in allen Estern die Phosphorylgruppe ($\geq P=O$) mit doppelt gebundenem Sauerstoff (1250 bis 1320 cm^{-1}) vorhanden ist. Bei den Estern der kondensierten Phosphorsäuren können die P-O-P-Brückenfrequenzen von denen der P-OC bzw. C-OP Schwingungen bei Ramanspektren nicht separiert werden⁽²⁵⁾⁽³²⁾, dagegen sind sie im IR-Spektrum bei den höheren Anteilen zu finden. Sie liegen, wie schon gesagt, zwischen 930 und 970 cm^{-1} . Vom undestillierten "Ganzester" Diphosphoryldiphosphordekaäthylat $P_4O_4(OC_2H_5)_{10}$ kann kein Ramanspektrum aufgenommen werden, da er noch beträchtliche Verunreinigungen durch Lösungsmittel enthält und deshalb nicht untergrundfrei ist. Destilliert man ihn, so sollte nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bei dem um 134°C (10^{-3} Torr) siedenden Anteil noch ein großer Teil "Ganzester" vorhanden sein. Leider läßt sich hier aber keine Phosphor-Phosphor-Bindung nachweisen, denn bei Bestrahlung mit Quecksilberlicht - und zwar sowohl mit der blauen Linie $4358\text{ \AA}$, als auch mit der grünen $5461\text{ \AA}$ (in jedem Fall Ausfilterung des gesamten kurzwelligen Anteils des Spektrums) - zeigt sich nach kurzer Zeit eine photochemische Zersetzung. Die auftretende Trübung ist zunächst nur im Quecksilberlicht zu beobachten, bei längerer Bestrahlung nimmt sie jedoch an Intensität zu, und die Aufnahme eines deutbaren

Ramanspektrums ist unmöglich. In den niedriger siedenden Destillationsspaltprodukten, die klare Spektren liefern, sind aber erwartungsgemäß keine Phosphor-Phosphor-Bindungen zu finden. Kernmagnetische Resonanzuntersuchungen deuten darauf hin, daß der bei 98°C (10^{-3} Torr) konstant siedende Anteil mit der Zusammensetzung $\text{P}_2\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ ein Gemisch mit $3/4$ Mol Triäthylphosphat ist. Vergleicht man die IR-Spektren von reinem Phosphorsäuretriäthylester (Abb. 19) und dem genannten Gemisch (Abb. 20), so findet man praktisch, neben anderen, alle Linien des reinen Phosphorsäuretriäthylesters wieder. Da aber beim Ramanspektrum des Gemisches 8 Frequenzen des Triäthylphosphats fehlen, soll man mit der Behauptung, es handele sich um diesen Ester, vorsichtig sein.

Ansonsten entdeckt man alle Gruppenfrequenzen der Phosphorsäureestermoleküle, wie sie in Tabelle 10 nach M. Baudler⁽²³⁾ aufgeführt sind.

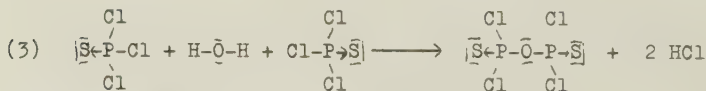
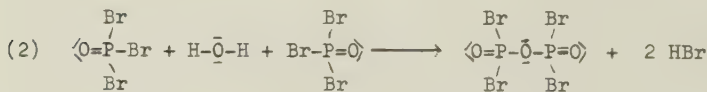
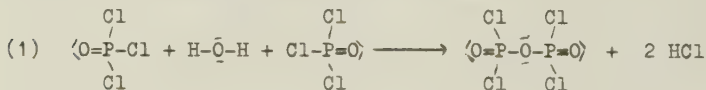
Das Ramanspektrum des Monophosphorylmonophosphorpentaphenolats $\text{P}_2\text{O}_2(\text{OC}_6\text{H}_5)_5$ (siehe Tabelle 13, Seite 63) besitzt einen merklichen Untergrund, doch lassen sich die wichtigsten Ramanlinien ohne Schwierigkeiten erkennen. Bei seiner Bildung zerfällt das Diphosphoryldiphosphordekachloridgerüst an der P-P-Bindung, denn diese ist hier nicht mehr vorhanden. Es kann also, analog den Hydrolyseversuchen, festgestellt werden, daß die Phosphor-Phosphor-Bindung leichter auseinanderfällt als die P-O-P-Brückenbindung. Eine P-O-P-Brückenbindung ist vorhanden. Sie ist mittels des IR-Spektrum (siehe Tabelle 13, Seite 63) bei 932 cm^{-1} nachzuweisen. Die Anwesenheit der P-O-P-Brücke bestätigt im Zusammenhang mit der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung, daß tatsächlich eine Verbindung mit 2 Atomen Phosphor vorliegt. Da sie aus $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ und Natrium-phenolat fast quantitativ anfällt, muß es sich um eine symmetrische Spaltung handeln, und damit ist auch von dieser Seite bewiesen, daß es sich beim $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ um eine kettenförmige Verbindung handelt, der sehr wahrscheinlich Formel I auf Seite 57 zukommt.

IV) Kondensationsversuche mit Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid und Phosphorthiochlorid

Die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd ergibt je nach den Reaktionsbedingungen bis zu 25 % Pyrophosphorylchlorid oder 10 % Diphosphoryldiphosphordekachlorid. Sie erfordert aber einen großen apparativen und zeitlichen Aufwand. Will man nun nur Pyrophosphorylchlorid in kleineren Mengen gewinnen, so wäre es wünschenswert, eine einfache unkomplizierte Umsetzung zu haben. Hierzu gibt es Versuche von Besson, Viscontini und Ehrhardt^(9a, b) sowie, während der Durchführung dieser Arbeit veröffentlicht, von Becke-Goehring und Sambeth^(9c), die die fraktionierte Destillation von hydratisiertem Phosphoroxychlorid benutzen. Im Verlauf dieser Arbeit werden ebenfalls Kondensationsversuche von Phosphoroxychlorid mit Wasser gemacht, darüber hinaus aber an Phosphoroxybromid und Phosphorthiochlorid. Schließlich werden auch andere Stoffe, wie Silberoxyd und Natriumoxyd als Kondensationsmittel ausprobiert.

1) Umsetzung der Oxy- und Thiochloride mit Wasser

Unterwirft man Phosphoroxychlorid, Phosphoroxybromid und Phosphorthiochlorid der Reaktion mit wenig Wasser, darf man theoretisch nachstehende Kondensationen erwarten:



Die Experimente zeigen aber, daß nur die Reaktion (1) zum Erfolg führt. Man gewinnt etwa 10 % Pyrophosphorylchlorid, ganz gleich ob man die Umsetzung analog Becke-Goehring und Sambeth^(9c) aus-

führt, indem man Phosphoroxychlorid und Wasser im Molverhältnis 1 : 1 reagieren läßt, oder indem man durch Phosphoroxychlorid wasserdampfhaltige Luft saugt. Es ändert sich an den Ausbeuteverhältnissen auch nichts, wenn man gleichzeitig Pyridin zum Binden des entstehenden Chlorwasserstoffes, der bekanntlich spaltend auf P-O-P-Brücken wirkt, zutropft.

Neben Pyrophosphorylchlorid entstehen auch Trimetaphosphorylchlorid $P_3O_6Cl_3$ und höher kondensierte kettenförmige Chloride bzw. Säuren als Destillationsrückstände, wie man papierchromatographisch nachweisen kann (siehe Abb. 24).

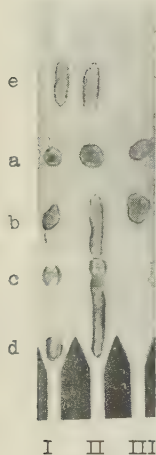


Abb. 24: Chromatogramm von Destillationsrückständen der Umsetzung von $POCl_3$ mit H_2O

Laufmittel: ammoniakalisch (Zusammensetzung siehe Seite 92);

Bahn I: Rückstand der Reaktion $POCl_3 + H_2O^x$;

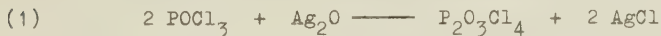
Bahn II: Rückstand der Reaktion $POCl_3$ mit feuchter Luft^x;

Bahn III: Testsubstanzen a) Monophosphat, b) Diphosphat.

x) Es sind nachzuweisen: a) Monophosphat, b) Diphosphat, c) Triphosphat, d) Polyphosphat und e) Trimetaphosphat.

2) Kondensationsversuche an Oxy- und Thiochloriden mittels Silberoxyds oder Natriumoxyds

Verwendet man Silberoxyd als Kondensationsmittel, kann festgestellt werden, daß beim Phosphoroxychlorid eine Reaktion gemäß



eintritt.

Die Ausbeute an Pyrophosphorylchlorid beträgt niemals mehr als 8 bis 10 % der Theorie, selbst wenn man das Silberoxyd feinst pulvert. Während der Umsetzung überzieht sich seine Oberfläche

mit einer Silberchloridschicht, und es reagiert nicht mehr weiter.

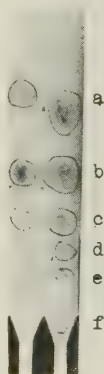
Versucht man die entsprechende Reaktion mit Phosphoroxybromid, setzt es sich nach einiger Zeit unter Feuererscheinung um. Pyrophosphorylbromid ist nicht zu gewinnen. Ebenso reagiert reines Pyrophosphorylchlorid mit Silberoxyd unter starker Erwärmung und schließlich unter Feuererscheinung. Papierchromatographische Untersuchungen des Reaktionsgemisches (siehe Abb. 25) ergeben, daß die P-O-P-Brücke aufgesprengt wird, daß dann aber unter thermischen Einflüssen zahlreiche höher kondensierte Produkte entstehen.

Abb. 25: Papierchromatogramm des Reaktions-
gemisches der Umsetzung von $P_2O_3Cl_4$ mit Ag_2O

Laufmittel: sauer (II) (Zusammensetzung siehe Seite 92);

linke Bahn : Testsubstanzen a) Monophosphat,
b) Diphosphat und c) Triphosphat;

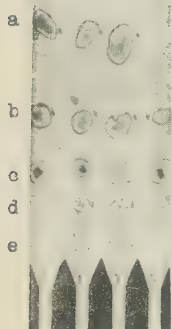
rechte Bahn: In sehr verdünnter Natronlauge
gelöstes Reaktionsgemisch,
bestehend aus: a) Monophosphat,
b) Diphosphat, c) Triphosphat,
d) Tetraphosphat, e) Penta-
phosphat, f) Polyphosphat.



Ebenso sind in den Destillationsrückständen der Reaktion von Phosphoroxychlorid mit Silberoxyd höher kondensierte Substanzen chromatographisch zu erkennen (siehe Abb. 26). Man beobachtet hier mono-, di-, tri- und tetramere Produkte neben nichtwandernden höherpolymeren Anteilen.

Natriummonoxyd Na_2O eignet sich nicht als Kondensationsmittel, da es selbst beim Kochen mit Phosphoroxychlorid am Rückfluß unverändert bleibt und keine Reaktion eintritt.

Abb. 26: Chromatogramm der Destillationsrückstände der Reaktionen $2 \text{POCl}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$ und POCl_3 mit feuchter Luft



Laufmittel: sauer (II) (siehe Seite 92);

Bahn I: Testsubstanzen a) Monophosphat, b) Diphosphat und c) Triphosphat;

Bahn II: Destillationsrückstand $2 \text{POCl}_3 + \text{Ag}_2\text{O}$;

Bahn III: Destillationsrückstand POCl_3 mit feuchter Luft^{x)};

Bahn IV: Testsubstanzen b) und c).

x) Es sind in II und III nachzuweisen: a) Monophosphat, b) Diphosphat, c) Triphosphat, d) Tetraphosphat, e) Penta- Polyphosphat.

3) Schlußbemerkungen zu den Kondensationsreaktionen

Nach den hier ausgeführten Experimenten läßt sich nur Phosphoroxychlorid mittels Wasser oder Silberoxyd zu Pyrophosphorylchlorid kondensieren. Die Ausbeuten sind in beiden Fällen mit 8 bis 10 % gering. Zur Darstellung kleiner Mengen Pyrophosphorylchlorid empfiehlt sich daher der Umsatz von Phosphorpentoxyd und überschüssigem Phosphoroxychlorid im Einschlußrohr nach H. Grunze⁽¹¹⁾ mit Ausbeuten um 25 bis 30 %.

Will man größere Mengen gewinnen, so lohnt es sich, das in dieser Arbeit zum ersten Male beschriebene Verfahren, die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd unter der Wirkung von UV-Licht, anzuwenden. Dabei werden Ausbeuten bis zu 25 % der Theorie erzielt.

C. Experimenteller Teil

I) Die Ausführungen der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd

Bei allen Variationen der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd wird das Stickoxyd stets über das gekühlte Chlorid geleitet. Ein direktes Einleiten ist zu vermeiden, da, selbst gegen einen schwachen Sauerstoffstrom, bei eventuellen Temperaturschwankungen während der Umsetzung das Reaktionsgemisch in die Falle mit flüssigem Distickstofftetroxyd (siehe Abb. 27) zurücksteigen kann und dann Explosion erfolgt. Es ist daher auf alle Fälle zu empfehlen, selbst wenn man das Stickoxyd nur überleitet (1 cm über das PCl_3), zwischen dem Reaktionskolben und der Meßfalle mit flüssigem Distickstofftetroxyd stets eine Sicherheitsfalle zu schalten. Die Darstellung des Distickstofftetroxyds kann auf verschiedene Weise erfolgen.

1) Zur Darstellung von Distickstofftetroxyd

Das Distickstofftetroxyd kann entweder aus Arsenik und Salpetersäure (D. 1,45) oder aus Natriumnitrit und Salpetersäure (D. 1,40) nebst folgender Oxydation des Distickstofftrioxydes N_2O_3 durch Sauerstoff gewonnen werden.

Beim ersten Verfahren muß man glasiges Arsenik von Grieskorn- bis höchstens Erbsengröße benutzen. Am besten und schnellsten sowie ohne Störungen und Komplikationen gelangt man zum gewünschten Distickstofftetroxyd nach dem zweiten Verfahren.

a) Die Darstellung aus Arsenik, Salpetersäure und Sauerstoff

Im Entwicklungskolben A (siehe Abb. 27, Seite 73) werden zu 500 g körnigem Arsenik 310 ml Salpetersäure D. 1,40 und 150 ml Salpetersäure D. 1,54 gegeben. Das Ölbad, in dem der Kolben A sich befindet, erwärmt man auf 90 bis 95°C. Den Rückflußkühler B füllt man mit lauwarmem Wasser. Man muß darauf achten, daß vor Beginn der Gasentwicklung die Hähne H_1 , H_2 , H_3 und H_4 auf Durchlaß gestellt sind. Es entwickelt sich Distickstofftrioxyd bzw. die Komponenten Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd. Durch das

Einleitungsrohr vor der Mischfalle C wird dem Gemisch der Stickoxyde nun ein Überschuß von trockenem Sauerstoff beigelegt, so daß sich das Stickstoffmonoxyd vollständig zu Stickstoffdioxyd oxydiert. Dieses trocknet man in zwei mit P_2O_5 und Raschigringen gefüllten U-Rohren und friert es in der mit flüssiger Luft gekühlten graduierten Meßfalle D aus. Nach 8 Stunden sind etwa 200 g Distickstofftetroxyd vorhanden.

b) Die Darstellung aus Natriumnitrit, Salpetersäure und Sauerstoff⁽³⁵⁾

In einem Dreihalskolben A (siehe Abb. 27, Seite 73) werden zu 500 g kristallisiertem Natriumnitrit etwa 550 ml Salpetersäure (D. 1,45) zugetropft. Den Kolben kühlt man während der Reaktion in einem Eisbad. Es entwickelt sich sofort Distickstofftrioxyd bzw. ein Gemisch von Stickstoffmonoxyd und Stickstoffdioxyd, das in der Mischfalle C durch zugeleiteten trockenen Sauerstoff vollständig zu Stickstoffdioxyd oxydiert wird. Die Stärke der Stickoxydentwicklung kann man durch die Eintropfgeschwindigkeit regulieren. Das NO_2 -Gas wird in zwei Phosphorpenoxydtrockenrohren getrocknet und in der graduierten Meßfalle D als farbloses Distickstofftetroxyd ausgefroren. In ungefähr 4 bis 5 Stunden entwickeln sich etwa 200 g.

2) Eine neue Vorschrift zur Darstellung von insbesondere Diphosphoryldiphosphordekachlorid

Etwa 200 g Distickstofftetroxyd, in der Meßfalle D (siehe Abb. 27, Seite 73), werden auf 21 bis 23°C erwärmt und mit wenig Sauerstoff bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_4 sowie geöffneten Hähnen H_2 , H_3 , H_5 und H_6 im Zeitraum von 12 bis 14 Stunden über 1000 g doppelt destilliertes Phosphortrichlorid geleitet, das sich im Reaktionskolben F befindet. Der Kolben taucht in ein Kühlbad, welches mittels einer Kältemischung aus Trichloräthylen und festem Kohlendioxyd bei den verschiedenen Umsätzen auf -40 bis -20°C gehalten wird. Die beste Ausbeute an Diphosphoryldiphosphordekachlorid erhält man bei -40 bis -35°C. Während des Einleitens wird die Mischung heftig gerührt. Das Distickstofftetroxyd wird begierig absorbiert, und die Flüssigkeit färbt sich allmählich tief rot. Nach beendigtem Einleiten stellt man die Sauerstoffzufuhr

ab, schließt die Hähne H_2 und H_6 , rührt noch eine Stunde und läßt das Gemisch über Nacht stehen.

Am nächsten Tage treibt man die Hauptmenge der in Lösung befindlichen gasförmigen Stoffe ab, indem man den Reaktionskolben in einem Wasserbad auf 30 bis 60°C unter Rühren erwärmt. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine Destillationsapparatur und zieht im Wasserstrahlvakuum zuerst die restlichen gelösten Gase ab. Nach leichtem Erwärmen geht im Temperaturbereich um 20°C Phosphoroxychlorid über. Ist die Hauptmenge Phosphoroxychlorid abgestilliert, so erhöht man die Badtemperatur langsam bis etwa 60 bis 70°C und entfernt damit fast alles Phosphoroxychlorid. Die übrige Lösung wird in einer Mikroapparatur (100 ml Kölbchen) bei 10 Torr fraktioniert. Zwischen 85 und 96°C fängt man die Hauptmenge Pyrophosphorylchlorid und zwischen 130 und 142°C die Hauptmenge an Diphosphoryldiphosphordekachlorid auf. Nach Rektifikation destilliert reines Pyrophosphorylchlorid bei 91 bis 92°C (Ölbad 115 bis 120°C) und reines Diphosphoryldiphosphordekachlorid bei 137 bis 138°C (Ölbad 165 bis 170°C) in die Vorlage. Fraktioniert man im Hochvakuum, so gewinnt man bei 10^{-3} Torr im Bereich von 30 bis 50°C rohes Pyrophosphorylchlorid und im Bereich von 65 bis 85°C rohes Diphosphoryldiphosphordekachlorid. Der verhältnismäßig kleine Mittellauf (50 - 65°C) wird einem anderen Ansatz beigegeben. Man rektifiziert jede Fraktion zweimal und erhält die reinen Stoffe mit Kp. 10^{-3} = 36 bis 38°C (Ölbad 60 bis 65°C) bzw. Kp. 10^{-3} = 70 bis 72°C (Ölbad 115 bis 120°C). Bei den Destillationen mit der Wasserstrahlpumpe muß zwischen Pumpe und Apparatur ein Phosphorpentoxyd-Trockenrohr geschaltet sein. Ebenso ist die Siedekapillare mit einem Trockenrohr zu versehen. Die Hochvakuumdestillationen werden ebenfalls mit feinst ausgezogener Siedekapillare vorgenommen, da Siedesteinchen zu Zersetzungen Anlaß geben.

Die Ausbeuten sind in Tabelle 1 (siehe Seite 7) angegeben.

Im Temperaturbereich um -20°C bilden sich auch farblose, stickstoffhaltige Kristalle polymerer Phosphorverbindungen. Sie müssen unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit filtriert werden.

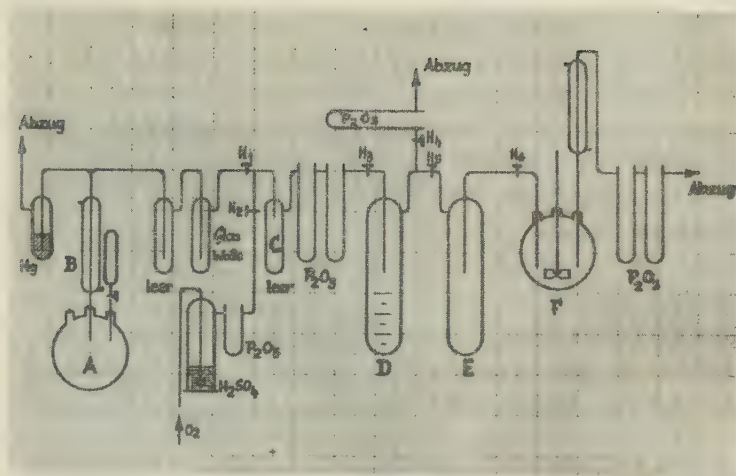


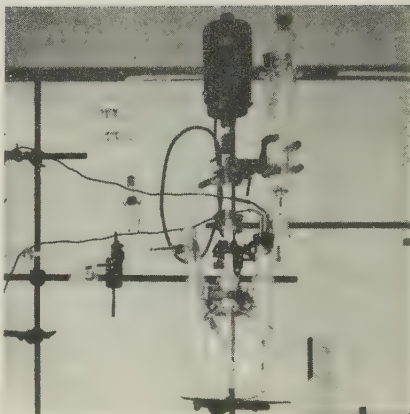
Abb. 27: Apparatur zur Durchführung der Reaktion zwischen PCl_3 und N_2O_4 . A Gasentwicklungskolben mit Tropftrichter; B Rückflußkühler; C Gasmischfalle; D Meßfalle (graduiert); E Sicherheitsfalle; F Reaktionskolben mit Überleitungsrohr, KPG-Rührer und aufgesetztem Rückflußkühler; H_1 bis H_6 Hähne.

3) Die Gewinnung von Pyrophosphorylchlorid aus Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd unter dem Einfluß von UV-Bestrahlung

Will man Phosphortrichlorid mit Distickstofftetroxyd im UV-Licht umsetzen, so verwendet man die in Abb. 27 skizzierte Apparatur. Als Reaktionskolben F (siehe Abb. 28) benutzt man einen Dreihalskolben mit elliptischem Querschnitt, der es zuläßt, die Lampe tief in die Flüssigkeit zu tauchen, ohne dem Rührwerk hinderlich zu sein. Er besitzt zwei Hülsen NS 29 zur Hindurchführung des Gas-einleitungsrohres und des KPG-Rührers, sowie eine Hülse NS 34, die einen Anschützaufsatz trägt, um die Tauchlampe einzuführen und den Rückflußkühler aufzusetzen.

Abb. 28: Reaktionskolben zum
Umsatz von PCl_3 mit N_2O_4
unter UV-Bestrahlung.

(rechts ist die eingesetzte
UV-Labortauchlampe Q 81 von
Heraeus, Hanau, zu erkennen.)



Die Durchführung der Reaktion mit 1600 g PCl_3 und 360 g N_2O_4 und die Aufbereitung der Reaktionsprodukte erfolgt in derselben Weise wie es in Vorschrift 2) geschildert ist. Man gewinnt hierbei neben dem Hauptprodukt Phosphoroxychlorid bis zu 25 % Pyrophosphorylchlorid. Über die Ausbeuteverhältnisse aller hier auftretenden Produkte gibt Tabelle 2 (Seite 9) Aufschluß. Feste Substanzen bilden sich bei diesem Verfahren nicht.

4) Die Untersuchung der Reaktionsprodukte

Die hier zu analysierenden Stoffe enthalten Phosphor, Chlor, Stickstoff und Sauerstoff. In Wasser sind sie alle unter Zersetzung löslich. Zu einer Chlorbestimmung zersetzt man, um sicher zu gehen, daß alles Chlor gebunden wird, stets unter 10 %iger Natronlauge. Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekchlorid werden in kleine Ampullen eindestilliert, diese abgeschmolzen und nach dem Wägen unter Wasser bzw. unter 10 %iger Natronlauge zerdrückt. Nach dem Filtrieren wägt man die Glas-splitter zurück. Die farblosen Kristalle der stickstoffhaltigen

Polyphosphorverbindungen stoßen beim Lösen in Wasser oder Lauge Stickstoffmonoxyd aus. Zur Stickstoffbestimmung muß es als Stickstoffdioxid von Natronlauge absorbiert werden. Deshalb wägt man diese Substanz in eine dünne, zugeschmolzene Glasampulle ein, die durch Schütteln in einem größeren verschlossenen Schliffkolben, der Natronlauge und genügend Luftsauerstoff zur Oxydation enthält, zerstört wird. Längeres kräftiges Schütteln bewirkt vollständige Absorption des gebildeten Stickstoffdioxyds.

Soll der Phosphorgehalt festgestellt werden, so kocht man mehrere Stunden in salzsaurem Medium und fällt den Phosphor mit Magnesiumamischung als Ammoniummagnesiumphosphat. Die Wägungsform ist das Magnesiumpyrophosphat. Bei Substanzen, die auch Phosphor niedriger Oxydationsstufe enthalten und mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert werden sowie in Produkten, die beim Lösen Stickstoffsäuren bilden oder aus anderen Gründen mit Salpetersäure versetzt werden, bestimmt man den Phosphor nach der Methode von v. Lorenz als Ammoniummolybdophosphat, das auch die Wägungsform ist.

Zur Chlorbestimmung wird die gravimetrische Methode - Auswaage als Silberchlorid - empfohlen.

Der in manchen Substanzen vorhandene Stickstoff wird mittels Devarda-Legierung in alkalischer Lösung zu Ammoniak reduziert. Dieses bestimmt man titrimetrisch in bekannter Weise.

a) Pyrophosphorylchlorid: $P_2O_3Cl_4$ Formelgewicht 251,8

Berechnet: 24,61 % P	Gefunden: 24,54 % P	als MgP_2O_7
56,32 % Cl	56,96 % Cl	als $AgCl$
19,07 % O	18,50 % O	aus der Differenz

$P : O : Cl = 1 : 1,46 : 2,03 = 2 : 2,92 : 4,06$

Bestimmung des Brechungsindex:

Gefunden $n_D^{20} = 1,4763; 1,4762; 1,4765; 1,4763.$

Mittelwert: 1,4763

b) Diphosphoryldiphosphordekachlorid: $P_4O_4Cl_{10}$ Formelgewicht 542,5

Berechnet: 22,84 % P Gefunden: 22,61 % P Ammoniummolybdophosphat
 65,36 % Cl 65,30 % Cl als AgCl
 11,80 % O 12,09 % O aus der Differenz

Der Phosphorwert ist das Mittel aus 14, der Chlorwert das Mittel aus 12 Bestimmungen.

$$P : O : Cl = 1 : 1,03 : 2,52 = 4 : 4,12 : 10,08$$

Phosphorbestimmung nach mehrstündiger salzsaurer Hydrolyse in Wasser

Gefunden: 22,49 %, 22,30 %, 22,20 %, 22,22 % und 22,30 % P als



Mittelwert: 22,30 % P

Molekulargewichtsbestimmung: ($K_{Benzol} = 5,1$)

Einwaage in g	Benzol in g	Depression in °C	gef. Molgewicht
0,1640	21,800	0,070	548
0,2113	21,800	0,090	549
0,2513	21,800	0,107	549

Mittelwert: 549

Bestimmung des Brechungsindex:

Gefunden $n_D^{40} = 1,5229; 1,5230; 1,5231.$

Mittelwert: 1,5230

c) Polyphosphorylchloride aus den Destillationsrückständen:

Polyphosphorylchlorid, entstanden bei Versuch 1 (siehe Tabelle 1, Seite 7): $[OP(O)Cl]_x$ Formelgewicht $(98,44)_x$

Berechnet: 31,47 % P Gefunden: 30,23 % P als Ammoniummolybdophosphat
 36,02 % Cl 38,93 % Cl als AgCl
 32,51 % O 30,84 % O aus der Differenz

$$P : O : Cl = 1 : 1,98 : 1,12$$

Petroläther gewaschen und erneut unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtriert.

Ausbeute: 320 g = 52 %, bezogen auf POCl_3
Zurückgewonnen werden: 460 g POCl_3 = 46 % des angewendeten POCl_3 .

Analyse der Kristalle:

Gefunden: 32,78 % P als Ammoniummolybdophosphat

10,93 % Cl als AgCl

5,88 % N als NH_3 titrimetrisch

50,41 % O aus der Differenz

P : O : N : Cl = 1 : 2,98 : 0,40 : 0,29 = 7 : 20,86 : 2,80 : 2,03

III) Die thermische Zersetzung der farblosen, stickstoffhaltigen Polyphosphorverbindungen im Hochvakuum

In ein 25 ml-Schliffkölbchen gibt man eine bestimmte Menge der farblosen Kristalle. Das Gefäß wird mittels einer kühlerlosen Destillationsbrücke mit drei hintereinander geschalteten Fallen verbunden, von denen die erste auf -50°C , die mittlere auf -70°C und die letzte auf -180°C gekühlt wird. Man evakuiert zuerst auf 10 Torr und erwärmt den Reaktionskolben langsam im Ölbad. Bei etwa 60°C Ölbadtemperatur beginnt die Zersetzung, beobachtbar an geringer Bläschenbildung. Jetzt erhöht man das Vakuum auf 10^{-2} Torr und erwärmt weiter. Bei etwa 80°C erfolgt die Bläschenbildung schneller. Ab 150°C bilden sich größere Blasen und die Gasabspaltung wird heftiger. Schließlich steigert man die Temperatur auf rund 200°C und hält sie so ungefähr 6 bis 8 Stunden. Durch diese Behandlung sintert die Substanz langsam zu einem Glas zusammen. In den auf -50°C bzw. -70°C gekühlten Fallen kondensiert nichts. Erst in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage friert farbloses Stickstoffmonoxyd aus.

Identifizierung des gasförmigen Zersetzungsproduktes als Stickstoffmonoxyd

Erwärmt man das in der auf -180°C gekühlten Falle ausgefrorene Gas und bringt es mit Luftsauerstoff zusammen, so oxydiert es sich zu rotbraunem Stickstoffdioxyd.

Gibt man zu der noch gefrorenen Substanz eine kalte Eisen(II)-sulfatlösung, so entsteht sofort das tiefbraune Nitrosoeisen(II)-sulfat $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$.

Bei einer Einwaage von 439,8 mg der farblosen Kristalle aus der Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd (siehe Seite 7, Tabelle 1, Versuch 6) werden 28,1 mg Stickstoffmonoxyd abgespalten.

28,1 mg NO = 13,12 mg N = 2,98 % N, bezogen auf 439,8 mg Einwaage.

Analyse des glasigen Zersetzungsrückstandes.

Gefunden: 3,53 % N als NH_3 titrimetrisch
39,11 % P als Ammoniummolybdophosphat

Im Gesamtrückstand von 411,7 mg sind also 14,54 mg Stickstoff enthalten.

14,54 mg N = 3,53 % N bezogen auf 411,7 mg und = 3,30 % N bezogen auf die Ersteinwaage 439,8 mg.

2,98 + 3,30 % N = 6,28 Gesamtstickstoff.

Die Gesamtstickstoffanalyse dieser farblosen Kristalle ergibt 6,08 % (siehe Seite 77). Dies ist eine recht gute Übereinstimmung.

Im Gesamtrückstand von 411,7 mg sind 161,0 mg Phosphor vorhanden. Bezogen auf 439,8 mg Ersteinwaage sind dies 36,61 %. Bei der Analyse der farblosen Kristalle aus der Reaktion zwischen PCl_3 und N_2O_4 (siehe Seite 77) ergibt sich ein Phosphorgehalt von 31,69 %.

IV) Die thermische Zersetzung von Diphosphoryldiphosphordekachlorid

In ein 25 ml-Mikrokölbchen werden 9,3 g Diphosphoryldiphosphordekachlorid eingewogen. Man gibt ein Siedesteinchen hinzu, verbindet den Kolben mit einer Mikrodestillationsapparatur und erhitzt nun mit fächelnder, leuchtender Bunsenflamme. Bei 105 bis 115°C gehen 4,6 g einer farblosen Flüssigkeit über. Zurück bleiben 4,7 g eines dunklen, gallertartigen Rückstandes polymerer

Natur. Gasförmige Stoffe können in einer vorgeschalteten auf -180°C gekühlten Falle nicht aufgefangen werden.

Identifizierung des flüssigen Zersetzungsproduktes

Rektifiziert man die entstandene farblose Flüssigkeit, so geht sie konstant bei 106 bis 107°C über. Es handelt sich offenbar um Phosphoroxychlorid, von dem während der Zersetzung etwa 2 Mol entstehen.

Phosphoroxychlorid: POCl_3 Formelgewicht 153,35

Berechnet: 20,20 % P	Gefunden: 20,17 % P	als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
69,37 % Cl	69,46 % Cl	als AgCl
10,43 % O	10,37 % O	aus der Differenz

$\text{P} : \text{O} : \text{Cl} = 1 : 0,99 : 3,01$

Analyse des gallertartigen polymeren Rückstandes

Der gallertartige polymere Rückstand ist in kalter 10 %iger Natronlauge kaum löslich. Bei längerem Erhitzen mit Salpetersäure löst er sich weitgehend, doch bleiben 5 bis 10 % der Einwaagen stets ungelöst. Um eine Gesamtanalyse des Zersetzungsrückstandes durchzuführen, muß daher in der Wurzschmittbombe⁽³⁶⁾ aufgeschlossen werden.



Berechnet: 26,28 % P	Gefunden: 26,26 % P	als Ammoniummolybdo-
60,15 % Cl	58,61 % Cl	phosphat
13,57 % O	15,13 % O	als AgCl
		aus der Differenz

$\text{P} : \text{O} : \text{Cl} = 1 : 1,12 : 1,95 = 2 : 2,24 : 3,90$

Wie es scheint, wird der Phosphor der Oxydationsstufe 4 im Laufe der Zersetzung teilweise oxydiert.

V) Die Darstellung von Diphosphoryldiphosphordekamid

In einen 1 l-Drehalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Einleitungsstück nebst NaOH-Trockenrohr bringt man 600 ml absolutes Chloroform und kühlt auf -30°C . Dann wird unter Rühren

trockenes Ammoniakgas eingeleitet, welches sich im Chloroform löst. Nachdem das Chloroform an Ammoniak gesättigt ist (Dauer etwa 4 Stunden), gibt man aus dem Tropftrichter im Verlauf von 2 bis 3 Stunden 15 g Diphosphoryldiphosphordekachlorid, gelöst in 100 ml wasserfreiem Chloroform, hinzu. Nach Beendigung der Umsetzung wird noch eine halbe Stunde gerührt und anschließend durch eine G_3 -Glasfritte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit filtriert. Das Gemisch aus Diphosphoryldiphosphordekamid und Ammoniumchlorid gibt man schnell in einen Exsiccator über Schwefelsäure, und stellt diesen in den Eisschrank. Am nächsten Tage kommt das in fast quantitativer Ausbeute (24 g) erhaltene Gemisch in eine Spezialapparatur^(3 b) und wird bis zur Chlorkfreiheit mehrmals mit flüssigem Ammoniak extrahiert. Das reine Dekamid schüttet man schnell in ein Schliffgefäß, verschließt und kühlt sofort tief. Nur so ist das Produkt einige Zeit haltbar. Man vermeide, überschüssiges Ammoniak durch Vakuum abzuziehen, da dann unter Ammoniakabspaltung Kondensation eintritt.

Ausbeute: 3,9 g reines $P_4O_4(NH_2)_{10}$ = 40,5 % der Theorie.

Analyse des Reaktionsproduktes sofort nach der Darstellung

Da Diphosphoryldiphosphordekamid außerordentlich hygroskopisch ist - es zerläuft an der Luft innerhalb einer halben Minute - und außerdem bei Zimmertemperatur schon langsam unter Ammoniakabspaltung kondensiert, ist ein Einwägen sehr schwer möglich. Es wird daher nur eine Verhältnisanalyse ausgeführt. Dazu gibt man einen Teil Substanz in eiskalten Äther und rührt heftig mit dem Glasstab, um überschüssiges Ammoniak auszuwaschen. Nun wird vom Äther abgossen, in verdünnter Schwefelsäure gelöst und in einem Meßkölbchen auf 100 ml aufgefüllt. Aliquote Teile werden zur Phosphor- bzw. Stickstoffbestimmung verwandt. Zur Phosphoranalyse wird mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, der Stickstoffwert wird in gewohnter Weise gefunden.

Gefunden: 11,81 mg P als Ammoniummolybdophosphat

14,11 mg N als NH_3 titrimetrisch

P : N = 1 : 2,64 = 4 : 10,56

Analyse des Amids nach zweitägigem Stehen im Exsiccator bei Raumtemperatur

Gefunden: 40,75 % P als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

33,58 % N als NH_3 titrimetrisch

P : N = 1 : 1,82 = 4 : 7,28

VI) Die Darstellung von Diphosphoryldiphosphordekaäthylat

Es werden 50,2 g Diphosphoryldiphosphordekachlorid in etwa 100 ml absolutem Äther gelöst und aus einem Tropftrichter in eine Suspension von 63 g kristallalkoholfreiem Natriumäthylat⁽¹⁷⁾ in 900 ml wasserfreiem Äther getropft.

Die Umsetzung erfolgt in einem 2 l-Dreihalskolben unter Feuchtigkeitsausschluß. Während des 4 bis 5 Stunden dauernden Zutropfens und noch eine Stunde nach dessen Beendigung wird mechanisch gerührt. Man läßt über Nacht stehen und dekantiert dann vom feinkristallinen Natriumchlorid ab. Da die festen Anteile schwer filtrierbar sind, spült man sie mit dem Rest der Flüssigkeit in eine Extraktionshülse und zieht im Soxhlet mit Äther das übrige Veresterungsprodukt aus. Man vereinigt den Auszug mit der ersten ätherischen Lösung und dampft auf dem Wasserbade den Äther vollständig ab. Zurück bleibt eine gelbe ölige Flüssigkeit, die das Veresterungsprodukt darstellt.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung des Veresterungsproduktes

Die gewichtsanalytische Bestimmung von Phosphor in Estern kann nicht nach den üblichen Aufschlußverfahren auf nassem Wege, wie z. B. mit konzentrierter Salpetersäure oder konzentrierter Natronlauge usw. erfolgen, weil die Substanzen nicht vollständig aufbereitet werden. Es wird deshalb der Aufschluß in der Bombe nach Wurzschmitt⁽³⁶⁾ benutzt. Nach dem Aufschluß kann man Phosphor nach der Methode von v. Lorenz als Ammoniummolybdophosphat in bekannter Weise bestimmen.

1. mit $Kp_{10} = 98^{\circ}\text{C}$ (Ölbäd 130°C)
2. mit $Kp_{10-3} = 98$ bis 102°C (Ölbäd 145 bis 150°C)
mit $Kp_{10-4} = 94^{\circ}\text{C}$ (Ölbäd 140°C)
3. mit $Kp_{10-4} = 132$ bis 134°C (Ölbäd 170 bis 180°C)

Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen und Messung der Brechungs-
indices der Spaltprodukte

Substanz vom $Kp_{10} = 98^{\circ}\text{C}$:

Triäthylphosphat $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$: Formelgewicht 182,16

Berechnet: 17,01 % P Gefunden: 16,60 % P als Ammoniummolybdo-
phosphat

Molekulargewichtsbestimmung: ($K_{\text{Benzol}} = 5,1$)

Einwaage in g	Benzol in g	Depression in $^{\circ}\text{C}$	gefund. Molgewicht
0,2914	39,600	0,197	190
0,4306	39,600	0,298	186
0,6081	39,600	0,425	184

Mittelwert: 187

Bestimmung des Brechungsindex:

Gefunden $n_D^{20} = 1,4069$; 1,4070; 1,4068

Mittelwert: 1,4069 Literaturwert: 1,4062⁽³⁸⁾

Substanz vom $Kp_{10-4} = 94^{\circ}\text{C}$:

Gefunden: 19,14 % P als Ammoniummolybdophosphat

37,76 % C als CO_2 ⁽³⁷⁾

7,92 % H als H_2O ⁽³⁷⁾

35,18 % O aus der Differenz

P : O : $\text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3,56 : 2,54 = 2 : 7,12 : 5,08$

Molekulargewichtsbestimmungen: ($K_{\text{Benzol}} = 5,1$)

Einwaage in g	Benzol in g	Depression in °C	gefund. Molgewicht
0,1691	21,800	0,122	324
0,2980	21,800	0,210	332
0,3671	21,800	0,257	334
Mittelwert:			330
0,3077	39,555	0,117	338
0,4923	39,555	0,189	336
0,7014	39,555	0,266	340
Mittelwert:			338
0,5231	39,555	0,198	341
0,7886	39,555	0,300	339
0,8669	39,555	0,329	340
Mittelwert:			340
0,2872	39,555	0,088	421
0,4469	39,555	0,137	421
Mittelwert:			421 (?)
0,4013	39,555	0,157	330
0,6894	39,555	0,272	327
0,8918	39,555	0,357	322
Mittelwert:			326

Bestimmung des Brechungsindex:

Gefunden $n_D^{20} = 1,4338; 1,4339; 1,4339$

Mittelwert: 1,4339

Substanz vom $Kp_{10-4} = 131$ bis 133°C :

Gefunden: 20,07 % P als Ammoniummolybdophosphat

32,32 % C als $\text{CO}_2^{(37)}$

6,70 % H als $\text{H}_2\text{O}^{(37)}$

40,91 % O aus der Differenz

$\text{P} : \text{O} : \text{C}_2\text{H}_5 = 1 : 3,95 : 2,07$

Molekulargewichtsbestimmung: ($K_{\text{Benzol}} = 5,1$)

Einwaage in g	Benzol in g	Depression in °C	gefund. Molgewicht
0,2546	39,555	0,056	586
0,3963	39,555	0,085	601
0,5778	39,555	0,120	621

Mittelwert: 603

Bestimmung des Brechungsindex:

Gefunden $n_D^{20} = 1,4495; 1,4497; 1,4497; 1,4497.$

Mittelwert: 1,4497

VIII) Die Darstellung des Esters $P_2O_2(OC_6H_5)_5$

93,8 g wasser- und kristallphenolfreies Natriumphenolat werden in 700 ml absolutem Äther suspendiert. Innerhalb von 6 Stunden tropft man unter stetigem Rühren eine Lösung von 43,4 g Diphosphoryldiphosphordekachlorid in 150 ml absolutem Äther zu. Nach erfolgter Zugabe rührt man noch eine Stunde und läßt dann das Reaktionsgemisch über Nacht stehen. Dann wird die klare Lösung möglichst vollständig vom Natriumchlorid dekantiert und der Rest in die Extraktionshülse eines Soxhlets gebracht. Hierauf gibt man den Salzzrückstand in die Hülse und extrahiert 5 Stunden mit Äther. Jetzt löst sich der im Volumen beträchtlich verminderte Extraktionsrückstand sofort klar in kaltem Wasser auf. Nach dem Abziehen des Äthers erstarrt das zurückbleibende Öl beim Abkühlen kristallin. Der unscharfe Schmelzpunkt des Rohproduktes beträgt 65°C.

Wird zweimal aus Äther bei -25°C umkristallisiert, so fallen farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 71°C an. Nochmaliges Umkristallisieren ergibt eine weitere Schmelzpunkterhöhung auf 72 bis 73°C.

Ausbeute: 44,7 g Reinprodukt = 51,4 % der Theorie

12,0 g aus den Mutterlaugen = 13,8 % der Theorie

In Summe: 56,7 g = 65,2 % der Theorie

Monophosphorylmonophosphorpentaphenolat: $P_2O_2(OC_6H_5)_5$

Formelgewicht 559,46

Berechnet: 11,08 % P Gefunden: 11,01 % P als Ammoniummolybdo-
phosphat

64,40 % C 64,64 % C als CO_2 (37)

4,50 % H 4,63 % H als H_2O (37)

20,02 % O 19,72 % aus der Differenz

P : O : C_6H_5 = 1 : 3,47 : 2,53 = 2 : 6,94 : 5,06

Molekulargewichtsbestimmung: ($K_{Benzol} = 5,1$)

Einwaage in g	Benzol in g	Depression in °C	gefund. Molgewicht
0,1129	21,800	0,048	550
0,2108	21,800	0,087	567
0,3462	21,800	0,145	559
Mittelwert:			559
0,2886	39,555	0,065	572
0,4545	39,555	0,104	563
0,6103	39,555	0,136	579
Mittelwert:			571

Gesamtmittel: 565

IX) Die Durchführung der Hydrolyse von Diphosphoryldiphosphor-
dekachlorid in Wasser, Alkalilauge und Bicarbonatlösung

Will man Diphosphoryldiphosphordekachlorid hydrolysieren, um die Hydrolyseprodukte papierchromatographisch oder papierelektrophoretisch zu untersuchen, so gießt man immer über eine Spatelspitze des Dekachlorids eiskaltes Wasser bzw. Alkalilauge bei Gefriertemperatur. Hydrolysiert man in Natriumbicarbonatlösung, so trägt man eine Spatelspitze Substanz in die gesättigte (ungelöstes $NaHCO_3$ als Bodenkörper) eiskalte Flüssigkeit ein. Will man das Hydrolyseprodukt isolieren, arbeitet man mit entsprechend größeren Ansätzen.

Isolierung eines Kaliumsalzes nach der Hydrolyse von Diphosphoryldiphosphordekachlorid in verdünnter Kalilauge

In etwa 90 ml destilliertem Wasser löst man 17 g Kaliumhydroxyd p. a. Die in einem Kolben befindliche Lösung kühlt man in einem Kältebad aus Eis/Kochsalz, bis sich vom Gefäßrand her eine Eisschicht bildet und trägt dann in kleinen Anteilen 8 g Diphosphoryldiphosphordekachlorid unter Rühren ein. Die anteilweise Zugabe des Chlorids regelt man so, daß in der Zwischenzeit die Lösung immer wieder gut abkühlen kann. Ist alles umgesetzt, gibt man 100 ml Aceton dazu. Dabei scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schweres Öl ab. Dieses wird mittels Scheidetrichters von der überstehenden wässerigen Phase getrennt, erneut in Wasser gelöst und wiederum mit Aceton gefällt und separiert. Letztere Operation führt man zehnmal durch, dann ist das Produkt vollkommen chlorfrei. Es gelingt nicht, das Öl durch Reiben mit dem Glasstab zur Kristallisation zu bringen. Auch ein mehrtägiges Stehen im evakuierten Exsiccator über Phosphorpentoxyd und Einstellen des Exsiccators in den Eisschrank führt nicht zum Ziel. Das Öl gibt ein einheitliches Papierchromatogramm mit gleicher Wanderungsweite wie Diphosphat.

Verhältnisanalyse von Phosphor und Kalium:

In 147,15 mg Substanz werden gefunden:

19,94 mg P als Ammoniummolybdophosphat

49,35 mg K als Tetraphenyl-bor-kalium⁽³⁹⁾

$$P : K = 1 : 1,96 = 2 : 3,92$$

X) Die Alkoholyse von Diphosphoryldiphosphordekachlorid mit absolutem Äthanol

Zu einer Lösung von 23 g Äthanol in absolutem Äther werden innerhalb 4 Stunden bei Raumtemperatur 26,9 g Diphosphoryldiphosphordekachlorid, gelöst in 100 ml Äther, zugetropft. Während der Umsetzung und noch eine halbe Stunde lang danach wird gerührt. Beim Eintropfen trübt sich der Äther ein wenig. Schließlich dampft man das Lösungsmittel ab und zurück bleibt ein gelbliches, dickes noch chlorhaltiges Öl. Versucht man das Produkt bei 10 Torr

zu destillieren, so wird es bei einer Ölbadtemperatur von 130°C unter Aufschäumen fest. Der feste farblose Polyester ist sehr hygroskopisch aber chlorfrei. In einer vorgeschalteten gekühlten Falle kann man Äthylchlorid auffangen.

Analyse des Polyphosphorsäureesters

Für einfach kettenförmigen Polyester gilt die Schreibweise:



Berechnet: 28,68 % P Gefunden: 30,94 % P als Ammoniummolybdo-
phosphat

22,22 % C 17,41 % C als $\text{CO}_2^{(37)}$

4,66 % H 4,33 % H als $\text{H}_2\text{O}^{(37)}$

44,44 % O 47,32 % O aus der Differenz

P : O : C : H = 1 : 2,96 : 1,45 : 4,30

Das Verhältnis C : H ist nicht 2 : 5, sondern 2 : 5,92. Da die Substanz leicht hydrolysiert, sind wohl bereits einige OH-Gruppen vorhanden.

XI) Die Darstellung des Pyrophosphorylchlorids durch Kondensation von Phosphoroxychlorid

1) Die Kondensation von Phosphoroxychlorid mit Wasser

Vorschrift a): Umsatz von POCl_3 und Wasser im Verhältnis 1 : 1

240 g reines Phosphoroxychlorid werden in einem 500 ml-Dreihalskolben unter Rühren auf 1°C gekühlt. In das kalte Säurechlorid tropft man im Zeitraum von einer halben Stunde 28 g Wasser ein. Dann steigert man die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf 20°C . Anschließend erwärmt man 3 Stunden auf 70 bis 80°C und läßt zuletzt noch eine halbe Stunde unter Rückfluß kochen. Nun bringt man das Gemisch in eine Destillationsapparatur und fraktioniert bei 10 Torr. Zuerst geht unverändertes Phosphoroxychlorid über, zwischen 86 und 96°C werden 16 g Pyrophosphorylchlorid aufgefangen. Nach Rektifikation zeigt es den konstanten Siedepunkt von 91 bis 92°C bei 10 Torr. Der Brechungsindex ist $n_D^{20} = 1,4765$. Als Rückstand hinterbleiben polymere Produkte.

Ausbeute an $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$: 15,5 g = 8 % der Theorie

Vorschrift b): Die Reaktion zwischen POCl_3 und feuchter Luft

Durch 240 g Phosphoroxychlorid wird mittels einer ganz schwach laufenden Wasserstrahlpumpe 3 bis 4 Tage lang wasserdampfhaltige Luft gesaugt. Die wasserdampfhaltige Luftatmosphäre erzeugt man in einem Gefäß, welches Wasser enthält, das auf 80 bis 90°C erwärmt wird. Aus dieser Atmosphäre führt ein Ansaugrohr bis auf den Boden des Reaktionsgefäßes. Nach Beendigung des Umsatzes wird das Gemisch wie in Vorschrift a) aufgearbeitet. Als Rückstand bleiben auch hier höher kondensierte Produkte zurück.

Ausbeute an $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ = 19 g d. s. 9,7 % der Theorie

Brechungsindex n_D^{20} = 1,4766

2) Die Kondensation von Phosphoroxychlorid mit Silberoxyd

Zu 38,4 g Phosphoroxychlorid werden 29 g fein gepulvertes Silberoxyd gegeben. Man kocht 6 Stunden am Rückfluß und filtriert danach durch eine G_3 -Glasfritte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit. Das Filtrat wird in einem Destillationskolben aufgefangen und bei 10 Torr fraktioniert. Im Temperaturbereich um 20°C geht nicht umgesetztes Phosphoroxychlorid über, zwischen 89 und 92°C folgt Pyrophosphorylchlorid. Als Rückstand hinterbleiben geringe Mengen kondensierter Substanzen.

Ausbeute an $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ = 3,2 g d. s. 10,2 % der Theorie

Brechungsindex n_D^{20} = 1,4763

XII) Bemerkungen zur Papierelektrophorese und Papierchromatographie

Die Elektropherogramme der Hydrolysenprodukte des Diphosphoryldiphosphordekachlorids nebst Testsubstanzen werden im Prinzip nach Vorschriften von R. Klement und H. Frieser⁽⁴⁰⁾ ausgeführt.

Für die Bestimmungen verwendet man:

1. Eine Elektrophoresekammer nach Grassmann und Hannig⁽⁴¹⁾
2. Elphorstreifen aus Whatman I Papier⁽⁴²⁾
3. Eine Boratpufferlösung nach Sörensen $\text{p}_H = 8$ ⁽⁴³⁾
4. Ein Molybdat-Sprühreagenz folgender Zusammensetzung:
1,5 g Ammoniummolybdat; 191 ml destilliertes Wasser;
9 ml 40 %iger Perchlorsäure.

Zur Durchführung der Elektrophorese ist folgendes zu bemerken:

Es sind nur Whatman I Elphorstreifen⁽⁴²⁾ mit einigem Erfolg zu verwenden, während z. B. Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2040 a (ausgewaschen) auch bei weitgehender Variation der Elektrophoresebedingungen keine reproduzierbaren Ergebnisse liefert.

Das Auftragen der zu prüfenden Lösung auf den Elphorstreifen geschieht mit der Mikropipette. Das von H. Frieser^(40 b) angegebene Befeuchten der Streifen vor dem Einlegen in die Elektrophoresekammer durch Eintauchen in die Pufferlösung, erwies sich als unzumutbar, da die aufgetragenen Substanzen dabei leicht breitlaufen. Die Streifen werden nur an beiden Enden eingetaucht, ohne dabei schon die Startlinie zu befeuchten, eingelegt und mit der Pufferlösung besprüht, bis sie gleichmäßig matt feucht erscheinen, aber nicht glänzen oder gar tropfnaß sind. Durch Verdünnen des Stammpuffers (Borat P_H 8) auf 1:1 bzw. 1 : 3 wird erreicht, daß die Stromstärke in der Kammer 0,5 mA nicht überschreitet.

Das Trocknen der Streifen geschieht in waagerechter Lage, auf ein passendes Glasstabgestell aufgespannt, möglichst rasch im Trockenschrank bei $110^{\circ}C$. Nun wird mit Molybdatreagenz besprüht und wieder, diesmal bei 70 bis $80^{\circ}C$, getrocknet. Im getrockneten Zustand (nicht im feuchten, wie bei H. Frieser angegeben) bestrahlt man, zwecks Entwicklung der Flecke, mit UV-Licht. Das Entfärben der gebläuten phosphatfreien Stellen des Streifens geschieht durch Einwirkenlassen von Ammoniakgas.

Über Farbe, Intensität und Form der Flecke wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Die untere Erfassungsgrenze der einzelnen Anionen verschiedener Phosphorsäuren durch Molybdatanfärbung ist deutlich verschieden. Am schlechtesten spricht HPO_3^{2-} an. Mindestens 3 μg Phosphor sind erforderlich, um einen noch erkennbaren blaßblauen Fleck hervorzurufen. Auch bei größerer Konzentration bleibt die geringe Farbinsintensität erhalten. Beim PO_4^{3-} sind deutlich erkennbare bläuliche Flecke ebenfalls nur mit mindestens 3 μg Phosphor zu erhalten. Charakteristisch für diese Flecke ist, insbesondere auf

Whatman-Papier, eine eigenartige, körnige Struktur, die den Anschein erweckt, als sei der Streifen nicht gleichmäßig besprüht. Wesentlich intensivere Flecke ruft die Anwesenheit von $P_2O_7^{4-}$ hervor. Die Farbe ist ultramarin bis bläulichviolett. Auf Whatman I-Papier entstehen immer Schwalbenschwanzformen mit mehr oder weniger deutlich ausgeprägtem purpur- bis lilarotem Saum an der vorderen Fleckfront. Noch $0,75 \mu g$ Phosphor ergeben abgegrenzte Flecke. Am günstigsten sind die Nachweismöglichkeiten bei Hypodiphosphat $P_2O_6^{4-}$. $0,75 \mu g$ Phosphor zeigt schöne kobaltblaue, deutlich abgesetzte Flecke. Bei Whatman-Papier treten Adsorptionsphänomene auf, die bewirken, daß sich regelmäßig "Kometen" bilden, d. h. vom Startpunkt bis zur vorderen Fleckfront entsteht ein durchgehender, verwaschener Fleck mit etwas kräftiger gefärbter Randzone.

Die papierchromatographischen Untersuchungen dieser Arbeit werden nach Vorschriften von Ebel und Mitarbeitern⁽¹³⁾ bzw. Grunze und Thilo⁽¹⁴⁾ durchgeführt.

Es wird ausschließlich Schleicher & Schüll-Papier 2040 a (mit HCl ausgewaschen) benützt; in einem Ausnahmefall (die Chromatogramme der Abb. 4 und 5) auch Schleicher & Schüll-Papier 2043 b Mgl.

Bei allen ammoniakalischen Chromatogrammen wird folgendes Laufmittel nach Volmar, Ebel und Yacoub^(13 d) angewendet: 30 ml Isobutanol, 30 ml Äthanol (96 %ig), 39 ml destilliertes Wasser und 1 ml konzentrierter Ammoniak (25 %ig).

Die sauren Chromatogramme werden entweder mit einem Laufmittel von Volmar, Ebel und Yacoub^(13 d) (I) oder einem nach Grunze und Thilo⁽¹⁴⁾ (II) ausgeführt.

- (I) : 75 ml Isopropanol, 25 ml destilliertes Wasser, 5 g Trichlor-essigsäure und 0,3 ml Ammoniak (25 %ig).
(II): 70 ml Isopropanol, 10 ml destilliertes Wasser, 20 ml einer 20 %igen Trichloressigsäurelösung und 0,3 ml Ammoniak (25 %ig).

Zum Vergleich dienen 0,1 m Lösungen von Mono-, Di-, Tri- und Trimetaphosphat sowie von Phosphit und Hypodiphosphat.

D. Zusammenfassung

1. Führt man die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd, die bei -15°C Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ und die Verbindung $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ sowie eine größere Menge farbloser, stickstoffhaltiger Kristalle liefert, in einem Kältebad von -40°C aus, so bilden sich keine festen Stoffe. Die Ausbeute an Pyrophosphorylchlorid fällt in diesem Temperaturbereich von 17 % auf 5 %, der Anteil an $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ steigt aber von 5 % auf etwa 10 %.
2. Für das Entstehen der kondensierten Verbindungen Pyrophosphorylchlorid und $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ werden radikalische Reaktionsschritte, eingeleitet durch das NO_2 -Radikal, verantwortlich gemacht. Da bei tiefen Temperaturen die Dissoziation des Distickstofftetroxyds in Stickstoffdioxid sehr wenig angeregt sein dürfte, wird die Umsetzung von Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd unter dem Einfluß von UV-Licht bei -40 bis -55°C durchgeführt. Man gewinnt so bis zu 25 % Pyrophosphorylchlorid, jedoch nur 3 % $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$. Damit ist der Beweis geliefert, daß die Annahme von Radikalreaktionen zumindest für die Pyrophosphorylchloridbildung zutrifft.
3. Bei der Fraktionierung der destillierbaren Phosphoroxychloride bleibt stets ein fester, bräunlicher Rückstand zurück, der aus Polyphosphorylchloriden $[\text{OP}(\text{O})\text{Cl}]_x$ besteht.
4. Läßt man die Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Distickstofftetroxyd oberhalb -20°C ablaufen, so entstehen immer die farblosen, stickstoffhaltigen Kristalle. Für die Bildung der Kristalle ist das bei der Umsetzung entstehende POCl_3 verantwortlich, denn sie lassen sich auch durch Einwirkung von N_2O_4 auf POCl_3 synthetisieren. Sie stoßen beim Lösen in wässrigen Systemen Stickstoffmonoxyd aus. Bei der thermischen Zersetzung der Kristalle im Vakuum tritt ebenfalls Stickstoffmonoxyd auf. Papierchromatographie zeigt, daß hier eine polymere Substanz vorliegt. Es handelt sich wahrscheinlich um Nitrosylverbindungen kondensierter chlorhaltiger Phosphorsäuren.

5. $P_4O_4Cl_{10}$ kann bei tiefen Temperaturen mit trockenem Ammoniak, gelöst in absolutem Chloroform, zum sehr hygroskopischen und instabilen Dekamid $P_4O_4(NH_2)_{10}$ umgesetzt werden.

6. Läßt man $P_4O_4Cl_{10}$ mit Natriumäthylat reagieren, bildet sich das entsprechende Dekäthylat $P_4O_4(OC_2H_5)_{10}$, das bei der Destillation im Hochvakuum, wie alle aliphatischen Ester höherer Phosphorsäuren, zerfällt. Bestrahlt man den Ester mit einer Quecksilberlampe, tritt photochemische Zersetzung ein.

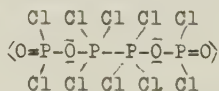
Beim Umsatz von $P_4O_4Cl_{10}$ mit Natriumphenolat entsteht nur ein Ester der Formel $P_2O_2(OC_6H_5)_5$. Er ist farblos, kristallin (Fp. $74^\circ C$) und im Hochvakuum unzersetzt destillierbar.

Setzt man das Dekachlorid aber mit reinem Äthanol um, dann reagiert es zu einem Gemisch verschiedener, teilweise chlorhaltiger Phosphorsäureester, die bei der Destillation im Vakuum zu kondensierten Verbindungen zusammentreten.

7. Schon die symmetrische Spaltung von $P_4O_4Cl_{10}$ bei der Veresterung mit Natriumphenolat deutet auf kettenförmigen Bau mit einer Phosphor-Phosphor-Bindung im Molekül. Auch wird bei der vorsichtigen Hydrolyse in Wasser und verdünnter Natronlauge das Dekachlorid stets so gespalten, daß die Spaltstücke je zwei Phosphoratome enthalten, was papierchromatographisch bzw. -elektrophoretisch nachzuweisen ist. Hydrolysiert man in eiskalter gesättigter Natriumbicarbonatlösung, kann man auch das dem ursprünglichen Molekül zukommende Anion mit 4 Phosphoratomen papierchromatographisch erkennen.

8. Wird $P_4O_4Cl_{10}$ bei Normaldruck erwärmt, so zerfällt es in etwa 2 Mol Phosphoroxychlorid und einen dunklen polymeren Rückstand. Dieser Zerfall deutet auf 2 endständige Phosphorylgruppen im Molekül.

9. Alle chemischen Befunde machen die Konstitution



wahrscheinlich, also die Formulierung als "Diphosphoryldiphosphordekachlorid". Es läge also die erste Phosphorverbindung vor, in der 2 fünfbändige Phosphoratome vorhanden wären.

10. Die IR-Spektren von Phosphoroxychlorid, Pyrophosphorylchlorid und Diphosphoryldiphosphordekachlorid zeigen im Bereich um 1300 cm^{-1} und zwischen 590 und 625 cm^{-1} übereinstimmende Frequenzen. Sie kommen den P=O - bzw. P-Cl -Valenzschwingungen zu. Da sich das Pyrophosphorylchlorid $\text{P}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$ nur um das Bauelement der P-O-P -Brücke vom Phosphoroxychlorid unterscheidet, lassen sich die bei 960 cm^{-1} bzw. bei 714 cm^{-1} zusätzlich zu beobachtenden Frequenzen eindeutig dem Einfluß der P-O-P -Brücke zuschreiben. Im Diphosphoryldiphosphordekachlorid dürfte die Frequenz 768 cm^{-1} der P-O-P -Brücke zukommen.

Durch ramanspektroskopische Untersuchung von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ wird außer den genannten Bauelementen P=O , P-Cl und P-O-P eine P-P -Pulsationsfrequenz bei 160 cm^{-1} nachgewiesen.

11. Das kernmagnetische Resonanzspektrum von $\text{P}_4\text{O}_4\text{Cl}_{10}$ beweist die Anwesenheit von je 2 identischen end- und mittelständigen Phosphoratomen, gemäß dem allgemeinen Modell ABBA.

E. Anmerkungen und Literaturangaben

- (1) a) R. Klement, O. Koch u. K. H. Wolf, Naturwiss. 41, 139 (1954).
b) O. Koch, Dissertation, Universität München 1953.
c) R. Klement u. K. H. Wolf, Z. anorg. allg. Chem. 282, 149 (1955).
d) K. H. Wolf, Diplomarbeit, Universität München 1954.
- (2) A. Geuther u. A. Michaelis, Ber. dtsch. chem. Ges. 4, 766 (1871).
- (3) a) R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).
b) R. Klement u. L. Benek, Z. anorg. allg. Chem. 287, 12 (1956).
c) L. Benek, Diplomarbeit, Universität München 1956.
d) M. Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 (1956).
M. Goehring u. K. Niedenzu, Angew. Chem. 68, 704 (1956).
- (4) R. Klement u. K. O. Knollmüller, Naturwiss. 21, 515 (1958).
- (5) E.G.F. Rother, Diplomarbeit, Universität München 1956.
- (6) Abbot, Jenaische Z. Naturwiss. 13, 33 (1879); durch G. Schrader "Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen", Weinheim/Bergstraße 1951.
- (7) H. Tolkmith, J. Amer. chem. Soc. 75, 5270 (1953).
- (8) a) A. Simon u. Cl. Stölzer, Chem. Ber. 89, 2253 (1956).
b) H. Grunze u. E. Thilo, Angew. Chem. 70, 73 (1958).
- (9) a) A. Besson, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 124, 1099 (1897).
b) M. Viscontini u. K. Ehrhardt, Bericht über das IUPAC-Colloquium Münster (Westf.), September 1954, S. 232 (Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße).
c) M. Becke-Goehring u. J. Sambeth, Angew. Chem. 69, 640 (1957).
- (10) a) H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 275, 210 (1954).
b) M. L. Delwaulle u. F. Francois, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 222, 550 (1946).
- (11) H. Grunze, Z. anorg. allg. Chem. 296, 63 (1958).
- (12) M. Becke-Goehring, Angew. Chem. 69, 569 (1957).
- (13) a) J. P. Ebel et Y. Volmar, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 233, 415 (1951).
b) J. P. Ebel, Bull. soc. chim. France, Fasc. 10, 991 (1953).
d) Y. Volmar, J. P. Ebel et F. B. Yacoub, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 235, 372 (1952).
- (14) H. Grunze u. E. Thilo "Die Papierchromatographie der kondensierten Phosphate", Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Akademie-Verlag 1955).

- (15) D. C. Mortimer, *Canad. J. Chem.* 30, 653 (1952).
- (16) a) E. P. Flueddemann, A. P. Nr. 2558380 vom 2. Juli 1947, ausgef. 26. Juni 1951.
b) G. Schrader "Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphorverbindungen", Weinheim/Bergstraße 1951.
- (17) Darstellung von wasser- und kristallalkoholfreiem Natrium-äthylat: siehe Beilstein Band J S. 311, Berlin (1918); - statt einem H_2 -Strom wird ein N_2 -Strom verwendet -.
- (18) A. E. Arbusow u. B. A. Arbusow, *J. prakt. Chem.* NF 130, 103 (1931).
- (19) ausgeführt von J. R. Van Wazer, St. Louis, USA; Monsanto Chemical Co.
- (20) A. E. Arbusow, *J. russ. phys. chem. Ges.* 38, 687 (1906); durch *Chem. Zbl.* 1906 II, 1639.
- (21) Darstellung von wasser- und kristallalkoholfreiem Natrium-methylat: siehe Beilstein Band I, S. 280, Berlin (1918).
- (22) Darstellung von wasser- und kristallphenolfreiem Natrium-phenolat: siehe Beilstein Band VI, S. 136, Berlin (1923).
- (23) M. Baudler, *Z. Elektrochem.* 59, 173 (1955).
- (24) E. D. Bergmann, U. Z. Littauer u. S. Pinchas, *J. Chem. Soc. [London]* 1952 847.
- (25) M. Baudler, *Z. anorg. allg. Chem.* 288, 171 (1956) und briefliche Mitteilung.
- (26) E. Thilo u. D. Heinz, *Z. anorg. allg. Chem.* 281, 319 (1955).
- (27) "Handbuch der Analytischen Chemie", Band V a β , S. 345, Berlin - Göttingen - Heidelberg (1953).
- (28) a) P. Nylen, Dissertation, Universität Upsala 1930.
b) P. Nylen u. O. Stelling, *Z. anorg. allg. Chem.* 212, 169 (1933).
- (29) H. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* 273, 170 (1953).
- (30) J. Goubeau, *Angew. Chem.* 69, 77 (1957).
- (31) a) M. Baudler, *Z. anorg. allg. Chem.* 279, 115 (1955).
b) M. Baudler u. L. Schmidt, *Z. anorg. allg. Chem.* 289, 219 (1957).
- (32) M. Baudler, *Naturwiss.* 43, 124 (1956).
- (33) F. Klages "Lehrbuch der organischen Chemie", II. Band, S. 65 u. 66, Berlin (1954).

- (34) K. W. F. Kohlrausch, Ramanspektren, S. 199, Leipzig (1943)
- (35) K. A. Hofmann u. A. Zedtwitz, Ber. dtsh. chem. Ges. 42,
2032 (1909).
- (36) a) B. Wurzschnitt u. H. Zimmermann, Fortschritt d. chem.
Forschung I, 485 - 507 (1950).
b) B. Wurzschnitt, Chemiker Ztg., 74, 356 (1950).
c) B. Wurzschnitt, Mikrochemie 36/37, 769 (1951).
- (37) ausgeführt von Dr. Ing. A. Schöller, Kronach/Ofr.
- (38) Beilstein, I. Ergänzungswerk, S. 167, Berlin (1928).
- (39) P. Raff u. W. Brotz, Z. analyt. Chem. 133, 241 (1951).
- (40) a) R. Klement u. H. Frieser, Angew. Chem. 66, 138 (1954).
b) H. Frieser, Diplomarbeit, Universität München 1954.
- (41) W. Grassmann u. K. Hannig, H. S. Z. f. physiolog. Chem.
290, 1 (1952).
- (42) von Fa. Bender & Hobein, München.
- (43) Küster / Thiel "Logarithmische Rechentafeln", S. 156 und
163, Berlin (1947).

Lebenslauf

Am 27. Dezember 1926 wurde ich, Eberhard, Georg Friedrich Rother, als Sohn des Industriekaufmanns Georg Rother und seiner Ehefrau Helene, geborene Andritzke, in Brieg/Schlesien geboren und im Januar 1927 evangelisch getauft. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule trat ich 1937 in die Herzog-Georg-Oberschule in Brieg ein. Nach einem halbjährigen Einsatz im Kriegshilfsdienst als Luftwaffenhelfer beendete ich meine Schulzeit im Februar 1944 mit der Versetzung nach Klasse 8 und dem Reifevermerk. Zunächst zum Reichsarbeitsdienst einberufen, erfüllte ich schließlich seit Juni 1944 meine Wehrpflicht als Panzergrenadier. Gegen Ende des Krieges wurde ich an der Westfront verwundet (Schulterdurchschuß) und im August 1945 aus dem Standortlazarett Erfurt entlassen. Rückkehr in meine Heimat war infolge der Ereignisse in Ostdeutschland nicht möglich. Da meine Eltern flüchten mußten, war mir auch deren Aufenthalt unbekannt. Ich arbeitete deshalb erst in der Landwirtschaft, später im Kalibergwerk. Im April 1946 fand ich meine Eltern mit Hilfe des "Roten Kreuzes" in Ellgau Kreis Donauwörth. Hier traf ich Ende Mai desselben Jahres ein. Veranlaßt durch wirtschaftliche Zwangslage arbeitete ich von November 1946 bis Juni 1948 als Bauarbeiter. Vom 15. Juni bis 3. Dezember 1948 nahm ich am Förderungskurs für Kriegsteilnehmer am humanistischen Gymnasium in Fürth teil und bekam das Reifezeugnis.

Im Sommersemester 1949 und im Wintersemester 1949/1950 war ich an der Hochschule Dillingen immatrikuliert. Mein chemisches Fachstudium begann ich im Mai 1950 an der Hochschule in Regensburg. Am 21. Oktober 1952 legte ich dort das Diplom-Chemiker-Vorexamen und am 9. Dezember 1955 an der Universität München die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ab. Seit Sommersemester 1956 bin ich an der "Ludwigs-Maximilians-Universität" eingeschrieben. Von Februar 1956 bis Dezember 1956 führte ich meine Diplomarbeit, von Januar 1957 bis November 1958 meine Doktorarbeit, unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement durch.

